



Universidade de Aveiro

Departamento de Química

Ano 2012

**Luís Carlos
Resende Ferreira**

**Modelação cinética da conversão catalítica
da xilose em furfural**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do Mestrado Integrado em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Anabela Tavares Aguiar Valente, Investigadora Auxiliar do CICECO, Universidade de Aveiro e da Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro de:

FCT, POCI, OE, FEDER (projeto
POCTI/QUI/56112/2004) e CICECO (PEst-
C/CTM/LA0011/2011).

Dedico este trabalho aos meus pais, irmão e cunhada,
sobrinha e amigos.

O júri

Presidente

Doutor Carlos Manuel Santos Silva

Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor José Eduardo dos Santos Félix Castanheiro

Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Évora

Doutora Anabela Tavares Aguiar Valente

Investigadora Auxiliar no Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos da Universidade de Aveiro

Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco

Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor Sérgio Nuno Martins Lima

Bolseiro pós-Doutoramento no Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Aos meus orientadores, Doutora Anabela Valente e Doutora professora Inês Portugal, por todo o apoio, ajuda, paciência, incentivo e conhecimento que me transmitiram ao longo deste trabalho.

Um especial agradecimento ao Doutor Sérgio Lima pelo apoio no trabalho experimental e tudo o que me ensinou.

À minha família, principalmente aos meus pais por acreditarem e tornarem este momento possível.

A todos os meus amigos por todos os momentos passados ao longo, deste/destes anos.

Para a Ana Gomes, Margarida Antunes, Sofia Bruno, e em especial para a Patrícia Neves, pelo apoio e pelo que me ajudou ao longo deste ano.

Às entidades FCT, POCI, OE, FEDER (projeto POCTI/QUI/56112/2004) e CICECO (PEst-C/CTM/LA0011/2011), pelo apoio financeiro.

Palavras-chave

xilose, furfural, catálise ácida, zeólito beta, modelação cinética

Resumo

O furfural é considerado um “produto químico plataforma” pois é usado como intermediário na produção de uma vasta gama de compostos químicos de alto valor acrescentado. O furfural pode ser obtido por desidratação da xilose sendo assim uma via para a valorização da biomassa vegetal, inserindo-se no conceito da Biorefinaria e nos objetivos de investigação do laboratório associado CICECO.

Numa primeira fase o trabalho centrou-se na pesquisa e análise comparativa dos mecanismos propostos na literatura para a desidratação catalítica, homogénea e heterogénea, da xilose em furfural. Com base nesta revisão bibliográfica propuseram-se três modelos cinéticos pseudo-homogéneos para as reações envolvidas na conversão da xilose catalisada pelo zeólito beta. Os três modelos (M1, M2, M3) consideram a formação de xilose, furfural e subprodutos através de reações uni- ou bimoleculares irreversíveis, diferindo entre si nos seguintes pressupostos: i) a conversão da xilose em furfural é uma reação direta (M1) ou envolve a formação de uma espécie intermediária (M2 e M3), ii) a decomposição do furfural ocorre por reações de condensação com a espécie intermediária (M2 e M3) ou com a xilose e a xilose (M1 e M3). Os modelos foram testados por ajuste das equações diferenciais ordinárias, representativas dos balanços às espécies reativas num reator descontínuo isotérmico, aos resultados experimentais de concentração *versus* tempo da xilose, xilose e furfural. As reações foram realizadas em solução aquosa, em reatores fechados a 1000 rpm e 170 °C, usando nanocristais de zeólito beta como catalisador. A composição da fase líquida foi determinada por análise HPLC **e o catalisador “usado” foi analisado por TGA e DSC para** quantificação de subprodutos insolúveis. Para as condições testadas o modelo M3 é o mais adequado.

Keywords

xylose, furfural, acid catalysis, zeolite beta, kinetic modelling

Abstract

Furfural is a valuable platform chemical that has the potential to replace a variety of oil/coal/gas derived materials mainly high added-value chemical products. Furfural is produced by the dehydration of xylose, which in turn is obtained from lignocellulosic biomass. Therefore, furfural is a key element to develop the biorefinery concept and fulfil some of the research objectives of the associated laboratory CICECO.

The present work starts with a literature review and comparative analysis of the mechanisms proposed for the homogeneous and heterogeneous catalytic dehydration of xylose to furfural. Based on the literature review three pseudo-homogeneous kinetic models are proposed for the reactions involved in the conversion of xylose catalyzed by zeolite beta. The three models (M1, M2, M3) consider the formation of lyxose, furfural and by-products via irreversible uni- or bimolecular reactions. The models differ on the following assumptions: i) the conversion of xylose to furfural occurs directly (M1) or involves an intermediate species (M2 and M3), ii) decomposition of furfural occurs by condensation reactions with the intermediate species (M2 and M3) or with xylose and lyxose (M1 and M3).

The models were tested by fitting the experimental data, xylose, lyxose and furfural concentration *versus* time, to the ordinary differential equations representing the molar balance on the reactive species. The reactions were performed in batch reactors, at 1000 rpm and 170° C, using water as solvent and of zeolite beta nanocrystals as catalyst. The liquid phase was analysed by HPLC Analysis and thermal analysis (TGA/DSC) **of the “spent” catalyst was used for quantification** of insoluble by-products. The best fit was obtained for model M3.

Índice Geral

Índice de Figuras	3
Índice de Tabelas	5
Lista de abreviaturas e símbolos	6
<i>1 Introdução</i>	<i>1</i>
1.1 Enquadramento do trabalho	1
1.2 Valorização da biomassa florestal via a componente dos carboidratos	2
1.3 Produção industrial e mercado do furfural	5
1.3.1 Aplicações do furfural	5
1.3.2 Produtores e processos industriais	7
<i>2 Revisão Bibliográfica</i>	<i>11</i>
2.1 Desidratação da xilose em furfural	11
2.2 Mecanismos da desidratação da xilose em furfural	14
2.3 Mecanismo global das reações da xilose, lixose e furfural	18
2.3.1 Estudos cinéticos para sistemas catalíticos homogéneos	18
2.3.2 Estudos cinéticos para sistemas catalíticos heterogéneos	22
<i>3 Mecanismo e modelo cinético</i>	<i>23</i>
<i>4 Procedimento experimental</i>	<i>29</i>
4.1 Materiais	29
4.2 Procedimento dos testes catalíticos	29
4.3 Análises térmicas do catalisador “usado”	30
<i>5 Resultados experimentais</i>	<i>31</i>
5.1 Velocidade de aquecimento da mistura reacional	31
5.2 Influência da velocidade de agitação na cinética da reação	32

5.3 Reação da D-xilose, D-lixose e furfural	32
6 <i>Discussão</i>	35
6.1 Influência da velocidade de agitação na cinética da reação.....	35
6.2 Perfis cinéticos da conversão das pentoses (X, L) e do furfural.....	35
6.3 Quantificação dos subprodutos insolúveis (Análise térmica).....	40
6.4 Modelação cinética	43
7 <i>Sinopse global e perspectivas de trabalho futuro</i>	51
8 <i>Bibliografia</i>	55

Índice de Figuras

Figura 1 - Alterações no uso de várias matérias-primas orgânicas	3
Figura 2 - Representação simplificada da estrutura química da celulose e de uma arabinoxilana.....	4
Figura 3 - Produtos derivados da biomassa.....	5
Figura 4 - Aplicações do furfural.....	6
Figura 5 - Representação dos isómeros da xilose.....	11
Figura 6 – Representação simplificada das aberturas dos canais do zeólito beta	14
Figura 7 - Mecanismos reacionais propostos para a conversão da xilose, envolvendo intermediários na forma de cadeia	16
Figura 8 - Mecanismos reacionais propostos para a conversão da xilose, envolvendo intermediários em forma de cadeia	17
Figura 9 - Mecanismos reacionais propostos para a conversão da xilose, envolvendo intermediários em forma de cadeia	17
Figura 10 - Mecanismo reacional proposto por Antal e coautores para modelação cinética	20
Figura 11 - Mecanismo reacional proposto por Oefner e coautores para modelação cinética	20
Figura 12 - Mecanismo reacional proposto por Huber e coautores para modelação cinética	21
Figura 13 - Mecanismo reacional proposto por Marcotullio e De Jong para modelação cinética	21
Figura 14 - Mecanismo da reação de desidratação	22
Figura 15 - Mecanismo proposto por O'Neill e coautores.....	22
Figura 16- Propostas de mecanismos para a desidratação da xilose.	24
Figura 17 – Variação da temperatura ao longo do tempo dentro de reator, para 1000 rpm	31
Figura 18 - a) Conversão da D-xilose e b) rendimento em furfural em função do tempo reacional para diferentes velocidades de agitação a 170 °C: 400 rpm, 700 rpm, 1000 rpm	32
Figura 19 – a) Evolução da concentração molar e b) concentração mássica, de X e produtos	33
Figura 20 - a) Evolução da concentração molar e b) concentração mássica, de L e produtos	33
Figura 21 - a) Evolução da concentração molar de F, com e sem catalisador, e b) concentração mássica de F e produtos com catalisador	34
Figura 22 – a) Conversão da D-xilose, rendimento da D-lixose e de furfural, em função do tempo reacional para a reação da D-xilose a 170°C e 1000 rpm e b) Rendimento de furfural em função da conversão de D-xilose	37
Figura 23 - a) Conversão da D-lixose e rendimento de furfural, em função do tempo reacional para a reação da D-lixose a 170°C e 1000 rpm e b) Rendimento de furfural em função da conversão da D-lixose	37
Figura 24 - Conversão do furfural, com BEA e sem BEA, em função do tempo reacional para a reação do furfural a 170°C e 1000 rpm.....	38

Figura 25 – a) Resultados nas análises TGA do catalisador na reação da xilose, lixose e furfural; b) Resultados das análises DSC do catalisador usado na reação da xilose, lixose e furfural, normalizada pela massa orgânica, para diferentes tempos reacionais, a 170 °C.	42
Figura 26- Evolução da concentração de X, L e F na reação da xilose para tempos de reação até 10 e 72 horas (M-1).....	44
Figura 27 - Evolução da concentração de L e F na reação da lixose para tempos de reação até 10 e 72 horas (M-1)	45
Figura 28 - Evolução da concentração de F na reação de furfural para tempos de reação até 10 e 72 horas (M-1)	45
Figura 29 - Evolução da concentração de X, L e F na reação da xilose para tempos de reação até 10 e 72 horas (M-2).....	47
Figura 30 - Evolução da concentração de L e F na reação da lixose para tempos de reação até 10 e 72 horas (M-2)	47
Figura 31 - Evolução da concentração de X, L e F na reação da xilose para tempos de reação até 10 e 72 horas (M-3).....	49
Figura 32 - Evolução da concentração de L e F na reação da lixose para tempos de reação até 10 e 72 horas (M-3)	49
Figura A-1 - Concentração molar da xilose como substrato com o tempo zero corrigido	60
Figura A-2 - Concentração molar da lixose, em função do tempo reacional corrigido para a reação da xilose	60
Figura A-3 - Concentração molar do furfural, em função do tempo reacional corrigido para a reação da xilose	61
Figura A-4 - Concentração molar da lixose como substrato com o tempo zero corrigido	61
Figura A-5 - Concentração molar do furfural, em função do tempo reacional corrigido para a reação da lixose	62
Figura A-6 - Concentração molar do furfural em função do tempo reacional para determinação da constante cinética	62

Índice de Tabelas

Tabela 1- Consumo mundial de furfural e álcool furfurílico.....	7
Tabela 2 – Condições de operação nos principais processos industriais de produção de furfural	9
Tabela 3 - Diferentes catalisadores testados na desidratação da xilose.	13
Tabela 4 – Resultados da literatura para sólidos ácidos inorgânicos testados como catalisadores na desidratação da xilose em furfural, em fase aquosa, 160-170 °C, e que foram considerados estáveis nas condições catalíticas.	39
Tabela 5 - Constantes cinéticas obtidas a partir da modelação cinética usando o modelo M-1 e erro associado às espécies X, L e F.	44
Tabela 6 - Constantes cinéticas obtidas a partir da modelação cinética usando o modelo M-2 e erro associado às espécies X, L e F.	46
Tabela 7 - Constantes cinéticas obtidas a partir da modelação cinética usando o modelo M-3 e erro associado às espécies X, L e F.	48
Tabela A-1 – Estimativa dos valores das constantes cinéticas para os modelos M-1 e M-2.....	64

Lista de abreviaturas e símbolos

Abreviatura	Nome	Unidades
AARD	Média dos desvios residuais absolutos	%
BEA	Zeólito beta	-
BET	Brunauer Emmett Teller	-
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento	-
D _F	Produto de decomposição do furfural	-
D _{FI}	Produto de decomposição do furfural com o intermediário	-
D _{FL}	Produto de decomposição do furfural com a lixose	-
D _{FX}	Produto de decomposição do furfural com a xilose	-
D _L	Produto de decomposição da lixose	-
D _X	Produto de decomposição da xilose	-
F	Furfural	-
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência	-
Ins	Insolúveis	-
L	D-Lixose	-
r _i	Velocidade de reação da espécie i expressa por volume de mistura reacional	mol/(dm ³ .h)
r _{ij}	Velocidade de reação da espécie i na reação j expressa por unidade de massa de catalisador	mol/(g _{cat} .h)
r _{iw}	Velocidade de reação da espécie i expressa por unidade de	mol/(g _{cat} .h)

	massa de catalisador	
RMN	Ressonância Magnética Nuclear	-
t	Tempo reacional	h
TGA	Análise termogravimétrica	-
V	Volume da mistura reacional	dm ³
X	D-xilose	-
W	Massa de catalisador	g _{cat}
η	Rendimento (equação 21)	%
χ	Conversão (equação 22)	%

1 Introdução

1.1 Enquadramento do trabalho

O presente trabalho foi realizado no laboratório associado Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CICECO), no âmbito do grupo de “Biorefinarias, materiais biológicos e reciclagem”, da linha “Sustentabilidade e biomateriais” que integra os grupos dos orientadores do presente trabalho. O grupo da Doutora Anabela Valente investiga vias catalíticas para a valorização química da biomassa, como é o caso da conversão da D-xilose em furfural. Têm sido investigados sistemas catalíticos heterogéneos à base de sólidos ácidos em meio aquoso e sistemas catalíticos à base de líquidos iónicos. Os primeiros sistemas são mais atrativos do ponto de vista económico e ambiental que os segundos. Os trabalhos desenvolvidos pelo grupo de investigação têm contribuído para o conhecimento sobre a influência na reação catalítica das propriedades físico-químicas dos ácidos sólidos. No presente trabalho estudou-se a reação da D-xilose na presença do zeólito beta nanocristalino, na forma ácida, usando água como o único solvente, com o objetivo principal de aprofundar o conhecimento sobre os mecanismos da desidratação da D-xilose em furfural e reações secundárias que ocorrem na presença de um catalisador heterogéneo ácido, em reatores descontínuos a operar em condições isotérmicas. Existem aspetos controversos na literatura sobre os mecanismos de degradação do furfural durante a reação da D-xilose. Com base em estudos de modelação cinética pretendeu-se identificar passos reacionais relevantes. Com esta finalidade, a metodologia de investigação integrou uma revisão bibliográfica sobre os mecanismos propostos para a reação da D-xilose na presença de diferentes tipos de catalisadores (capítulo 2), constituindo uma base de conhecimento para o desenvolvimento dos modelos cinéticos (capítulo 3), a execução de ensaios experimentais à escala laboratorial para a D-xilose, a D-lixose (possível intermediário) e o furfural (capítulo 4) e a realização de simulações matemáticas para os três substratos e análise e discussão dos resultados (capítulos 5 e 6). Finalmente, são resumidas as conclusões principais do presente trabalho e referidas algumas perspectivas de trabalho futuro (capítulo 7).

1.2 Valorização da biomassa florestal via a componente dos carboidratos

A indústria petroquímica assume um papel importante na sociedade atual. O cidadão comum contacta, no seu dia-a-dia, com variados produtos petroquímicos e seus derivados. O caso mais flagrante é o uso de combustíveis de origem fóssil nos transportes e para produção de energia. No entanto, também têm relevância os produtos de origem petroquímica utilizados a nível industrial bem como a nível doméstico.

Com o uso excessivo dos combustíveis, nas últimas décadas foi surgindo na sociedade a preocupação quanto à sustentabilidade das reservas fósseis por muitos mais anos. Por outro lado, o uso intensivo de combustíveis fósseis trouxe problemas ambientais e económicos, devido ao aumento dos níveis de CO₂ na atmosfera e à subida de preço do petróleo bruto, respectivamente (Climent *et al.*, 2011). A crescente consciencialização política, económica e social em relação a estes problemas, fez com que a indústria e a comunidade académica procurassem, de forma mais sistemática, fontes de matéria-prima renovável. Na Figura 1 mostra-se a evolução do consumo de matérias-primas, nomeadamente do carvão, do petróleo e da biomassa, ao longo dos anos. No início do século XIX (1825) o consumo de biomassa era elevado, quando comparado com o das outras matérias-primas. Nos anos seguintes este consumo foi diminuindo, surgindo o carvão como principal matéria-prima consumida. No final do século XX (1975) o consumo relativo destas matérias-primas tinha-se alterado novamente, sendo o petróleo a matéria-prima que mais se consumia (Puke e Vedernikovs, 2010). Devido aos problemas referidos acima, acredita-se que o consumo de biomassa volte a ter um papel importante, fazendo com que se feche um ciclo em que a biomassa voltará a ser a principal matéria-prima consumida.

A biomassa de origem vegetal poderá ser utilizada como fonte renovável de matéria-prima quer para a produção de energia, através do calor libertado na sua queima em biorefinarias, quer para a sua transformação, química ou bioquímica, em vários produtos de consumo. A energia solar capturada pela biomassa vegetal, que ronda 1%, é transformada em energia química armazenada nas plantas na forma de moléculas complexas, nomeadamente carboidratos, lenhina, proteínas, glicerídeos, terpenos, entre outras. A primeira abordagem foi apostar nos biocombustíveis de 1ª geração, produzidos a partir de produtos agrícolas e agroindustriais, por exemplo bioetanol de cana-de-açúcar e biodiesel de óleos vegetais. No entanto, devido à competição com o setor alimentar, surgiu

o interesse nos biocombustíveis de 2^a geração isto é, biocombustíveis obtidos a partir da biomassa vegetal não usada na alimentação humana, por exemplo, subprodutos agroindustriais e agroflorestais de natureza lenhocelulósica. Estudos recentes apontam para a necessidade de substituir, ao longo dos próximos 15 anos, cerca de 36% da gasolina por etanol produzido maioritariamente (ca. 80%) a partir da madeira e resíduos agrícolas (Puke e Vedernikovs, 2010).

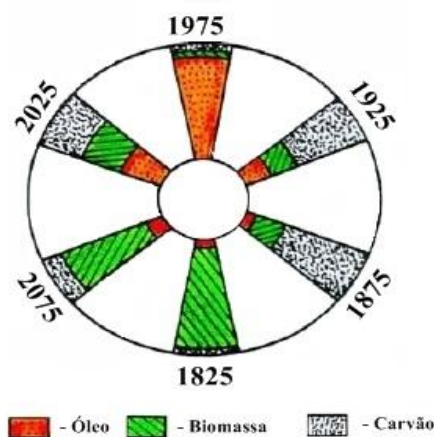
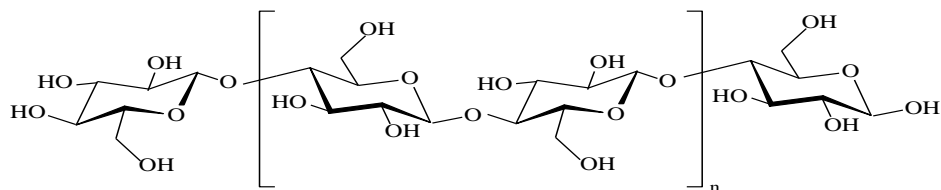


Figura 1 - Alterações no uso de várias matérias-primas orgânicas (adaptado de (Puke e Vedernikovs, 2010))

A biomassa vegetal é composta essencialmente por carboidratos (cerca de 75%) ou seja compostos orgânicos de fórmula geral $C_x(H_2O)_y$, em que x e y são iguais em muitos dos casos. Como exemplo podem enunciar-se entre outros, a celulose e as hemiceluloses (que são polissacarídeos), representando tipicamente cerca de 40% e 25% da constituição total da biomassa lenhocelulósica respectivamente. A celulose é composta por cadeias lineares de resíduos de glucopirranose em ligação beta 1,4 e possui uma estrutura cristalina (Figura 2a). As hemiceluloses são polissacarídeos ramificados formados por monómeros do tipo pentoses (principalmente a xilose), hexoses (manose, glucose, galactose) e alguns ácidos hexurónicos (Mamman *et al.*, 2008). Na Figura 2b representa-se um exemplo de uma hemicelulose, nomeadamente uma arabinoxilana.

a)



b)

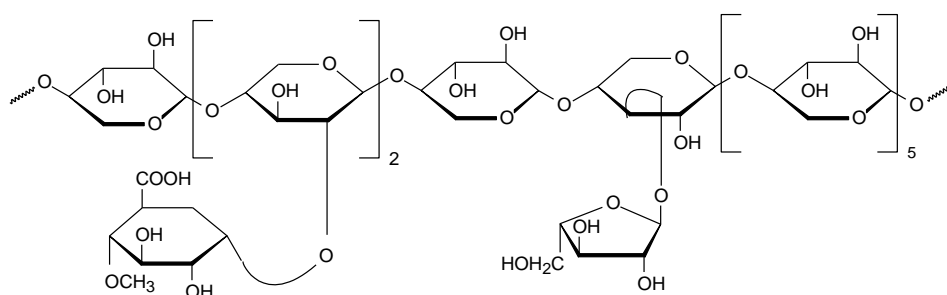


Figura 2 - Representação simplificada da estrutura química da celulose (a) e de uma arabinoxilana (b) (adaptado de (Kamm *et al.*, 2008)).

A percentagem de pentosanas presente nas hemiceluloses depende do tipo de madeira que é utilizada, correspondendo a valores típicos entre 15-30% para o caso das folhosas e de 7-10% para as resinosas (Mamman *et al.*, 2008). No entanto, mesmo no caso em que é utilizada a mesma espécie de madeira os valores podem ser significativamente diferentes dependendo das condições do solo e das condições climáticas a que esteve exposta.

A biomassa vegetal pode ser transformada numa larga gama de produtos, dependendo da componente usada, bem como do processo utilizado para a sua conversão (Figura 3). Devido à quantidade significativa de xilanas presente na madeira percebe-se que estas podem ser uma boa fonte de matéria-prima para obtenção de vários produtos, como é o caso do furfural obtido por desidratação da xilose (monossacarídeo).

A hidrólise é uma reação importante para transformar a celulose e as hemiceluloses (polissacarídeos) em moléculas mais pequenas (monossacarídeos). A razão atómica oxigénio/carbono (O/C) é muito elevada no caso da biomassa em comparação com os combustíveis fósseis (essencialmente hidrocarbonetos). Um tipo de reação química que permite a diminuição da razão atómica O/C das moléculas orgânicas é a desidratação, isto é, uma reação de eliminação de moléculas de água. As reações de hidrólise e desidratação são promovidas pela presença de catalisadores ácidos, que tanto podem ser homogéneos

como heterogéneos. Atualmente na indústria são utilizados catalisadores ácidos homogéneos, como é o caso do ácido sulfúrico (H_2SO_4). No entanto, devido às suas elevadas toxicidade e corrosividade, têm-se investigado catalisadores ácidos heterogéneos como alternativa aos homogéneos numa perspetiva de sustentabilidade ecológica e económica (este assunto será detalhado na secção 2.1).

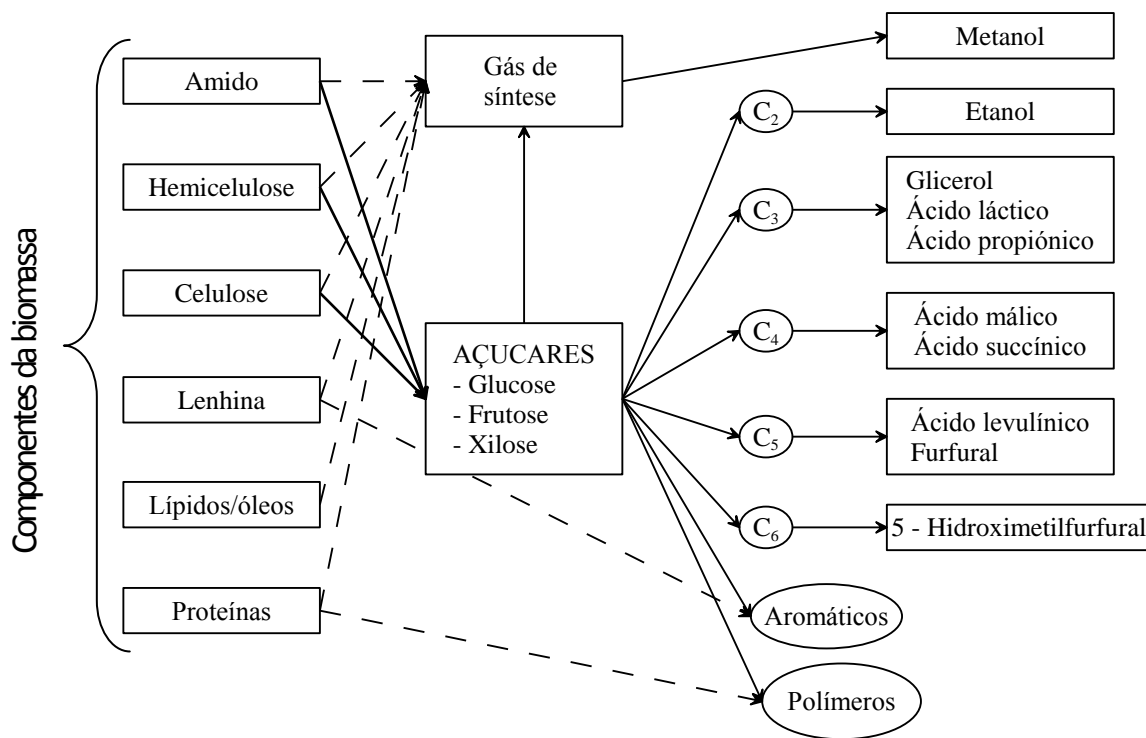


Figura 3 - Produtos derivados da biomassa (adaptado de (Werpy e Petersen, 2004))

1.3 Produção industrial e mercado do furfural

1.3.1 Aplicações do furfural

O furfural tem várias aplicações, como se representa esquematicamente na Figura 4. Na medicina é usado para a produção de medicamentos, na agricultura como agroquímico (ex. Fungicida), sendo ainda usado na produção de plásticos, perfumes, etc. Devido às suas propriedades químicas associadas ao grupo aldeído e ao anel furano, o furfural é também usado na indústria como solvente seletivo. Por exemplo, é usado para a extração de compostos aromáticos de óleos lubrificantes ou para a remoção de compostos insaturados a partir de óleos vegetais (Zeitsch, 2000).

O furfural é considerado um “produto químico plataforma” porque é usado essencialmente como intermediário na produção de compostos químicos de alto valor acrescentado, bem como em compostos substitutos de alguns derivados do petróleo bruto (Climent *et al.*, 2011). Como exemplo podem citar-se o 5-metilfurfural, o tetra-hidrofurano, o álcool tetra-hidrofurfurílico e ainda o álcool furfurílico (Win, 2005). O 5-metilfurfural é utilizado como aromatizante enquanto o tetra-hidrofurano e o álcool tetra-hidrofurfurílico são usados maioritariamente como precursores na síntese de uma vasta gama de químicos, como por exemplo, poliuretanos ou no revestimento de policloreto de vinilo (PVC) (Win, 2005, Invista, 2012). A maior parte do furfural produzido no mundo (cerca de 60-62%) é usado na produção do álcool furfurílico, sendo este composto utilizado no fabrico de vários polímeros e plásticos, em revestimentos de superfície, bem como em alguns produtos farmacêuticos (Win, 2005, Mamman *et al.*, 2008, Dias *et al.*, 2010). Pode citar-se ainda o tetra-hidro-2-furanometanol, que ultimamente tem despertado um grande interesse, sendo usado como solvente para limpeza de componentes eletrónicos, como reagente em sínteses orgânicas, sendo ainda usado em corantes, borrachas e resinas vinílicas (Win, 2005).

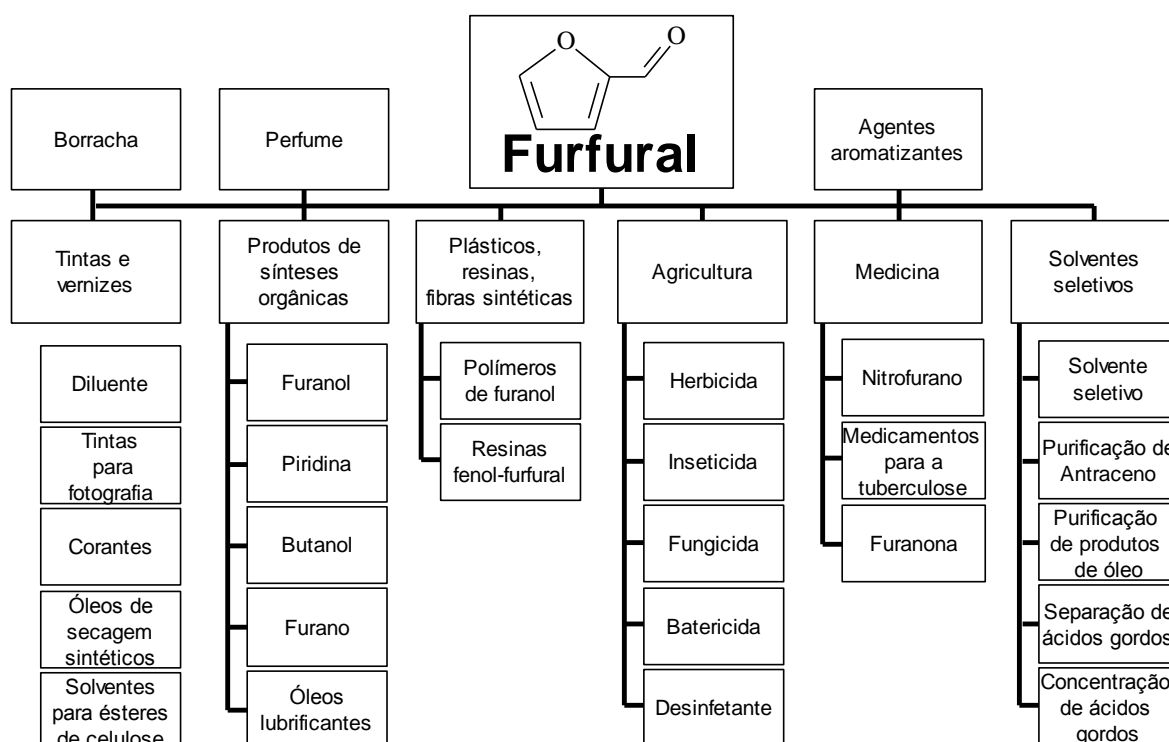


Figura 4 - Aplicações do furfural (adaptado de (Puke e Vedernikovs, 2010))

1.3.2 Produtores e processos industriais

A produção mundial de furfural, no ano de 2001, foi superior a aproximadamente 280 kton/ano sendo a China o maior produtor (Tabela 1) (Win, 2005). Desde a década de 90, a produção de furfural tem-se deslocado dos países desenvolvidos para as economias emergentes. A China, maior exportador mundial de furfural em 2001 era o único país onde se esperava um aumento na produção de furfural ao longo dos 5 anos seguintes (Win, 2005). A Tabela 1, referente ao ano de 2001, ilustra o consumo mundial de furfural, de álcool furfurílico e de outros produtos derivados do furfural.

Os principais consumidores de furfural e derivados são as economias mais desenvolvidas, nomeadamente a Europa e os Estados Unidos da América (Tabela 1). Espera-se que tanto a produção como o consumo de furfural aumente, devido ao aumento das exportações de álcool furfurílico devido à crescente procura para uso em resinas furânicas (Malveda *et al.*, 2011).

Tabela 1- Consumo mundial de furfural e álcool furfurílico (adaptado de (Win, 2005))

País/Continentes	Produção (10 ³ ton/ano)	Consumo (10 ³ ton/ano)		
		Furfural	PTMEG ¹ e outros	Álcool furfurílico
China	200	5		6
República Dominicana	32	-		-
República África do Sul	20	2 ^(***)		6 ^(***)
Europa	6 ^(*)	12		37
EUA	-	8	20	20
Japão	-	6		15
outros	< 23 ^(**)	>50		46
Subtotal		50 -100	20	130
Total	>280	200-250		

1- Politetrametileno éter glicol

(*) – apenas Espanha; (**) – Índia + Tailândia + América do Sul; (***) – inclui dados da Austrália

As primeiras fábricas para a produção de furfural, instaladas nos Estados Unidos da América a partir do ano de 1920, baseavam-se no processo de *Quaker Oats*, um processo descontínuo com cerca de 50% de rendimento em furfural (Dautzenberg *et al.*, 2011). Este processo foi utilizado durante várias décadas, até cerca de 1960. No entanto, com o deslocamento geográfico das fábricas para as economias emergentes, foi sendo substituído pelo processo *Huaxia Furfural Technology*, um processo descontínuo que permitia obter o

mesmo rendimento (cerca de 50%) mas com um investimento bastante inferior ao do processo *Quaker Oats*. O processo *Huaxia* foi continuamente melhorado dando origem ao processo *Westpro-modified Huaxia Technology* de operação contínua (Mamman *et al.*, 2008). Outros processos tanto descontínuos como contínuos, foram patenteados e/ou implementados industrialmente como se resume na Tabela 2. Mais recentemente desenvolveram-se dois novos processos, *Supratherm* e *Stakes*, com o objetivo de reduzir as reações secundárias indesejáveis (Dautzenberg *et al.*, 2011).

Nestes processos de produção de furfural utilizam-se diferentes matérias-primas, nomeadamente o bagaço, por exemplo na República Dominicana e na República da África do Sul, e o sabugo de milho, nomeadamente na Espanha e na China (Win, 2005).

Tabela 2 – Condições de operação nos principais processos industriais de produção de furfural

Processo (ORIGEM)	Catalisador	Modo de operação	Temperatura (°C)	Rendimento em furfural (%)	Tempo de reação ou residência (h)	Data de instalação do processo	Referências
Quaker Oats (E.U.A.)	H ₂ SO ₄	Descontínuo	153	50	5	1920-1960's	(Dias <i>et al.</i> , 2010, Dautzenberg <i>et al.</i> , 2011)
		Contínuo	184	55	1	1960's-1997	(Dias <i>et al.</i> , 2010)
Huaxia Technology (China)	H ₂ SO ₄	Descontínuo	160	50	4-5		(Mamman <i>et al.</i> , 2008, Dias <i>et al.</i> , 2010)
Westpro-modified Huaxia Technology (China)	H ₂ SO ₄	Contínuo	180	50	< 4	2004-2011	(Mamman <i>et al.</i> , 2008)
Agrifurane (França)	H ₂ SO ₄	Descontínuo	161-177	40-50	4-5	1980's	(Dias <i>et al.</i> , 2010, Dautzenberg <i>et al.</i> , 2011)
Escher Wyss (Alemanha)	H ₂ SO ₄	Contínuo	170	40-50	0.75	Atualmente inoperacional	(Dias <i>et al.</i> , 2010, Dautzenberg <i>et al.</i> , 2011)
Rosenlew (Finlândia)	Auto catalítico ⁽¹⁾	Contínuo	180	40-50	2	Atualmente inoperacional	(Dias <i>et al.</i> , 2010, Dautzenberg <i>et al.</i> , 2011)
Suprayield (África do Sul)	H ₃ PO ₄ ⁽²⁾	Contínuo	230-250	~70	1	1999-2011	(Mamman <i>et al.</i> , 2008)
Stakes (Canadá)	Auto catalítico	Contínuo	230	66			(Zeitsch, 2000)
Supratherm (Alemanha)	Auto catalítico	Contínuo	200-240	70	< 4		(Zeitsch, 2000)

(1) Catalisado por ácidos formados a partir da matéria-prima, nomeadamente, ácido fórmico e ácido acético

(2) Ácido fosfórico

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Desidratação da xilose em furfural

A xilose, tal como a maioria dos monossacarídeos apresenta vários isómeros, podendo a sua estrutura ser cíclica ou de cadeia aberta (não cíclica), Figura 5. As diferentes formas que a xilose pode assumir dependem das condições do meio reacional, em particular o solvente e a temperatura. Em meio aquoso prevalece a forma cíclica da xilose (Sjöman *et al.*, 2007).

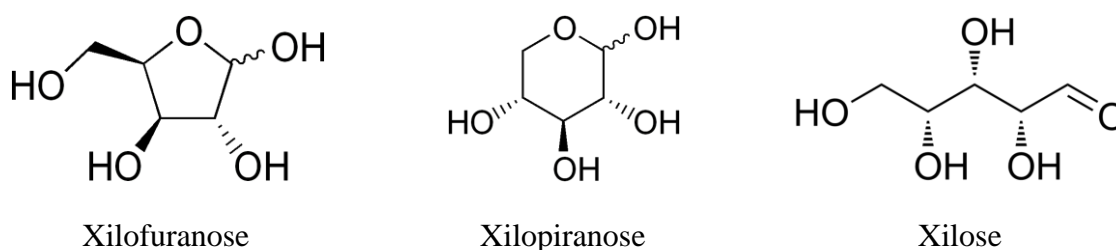


Figura 5 - Representação dos isómeros da xilose.

A reação de desidratação da xilose em furfural pode ocorrer por ação térmica ou na presença de ácidos sendo acompanhada pela libertação de três moléculas de água.



A desidratação da xilose, usualmente realizada em meio aquoso devido à solubilidade dos monossacarídeos em água, é catalisada por ácidos líquidos (por exemplo ácidos minerais) ou sólidos classificando-se o processo catalítico como homogéneo ou heterogéneo em função da fase em que se encontra o catalisador. No caso do processo catalítico homogéneo, isto é, quando o catalisador e o reagente se encontram na mesma fase, a principal desvantagem é a remoção do catalisador do meio reacional, dificultando assim a sua recuperação e eventual reutilização. Estes processos têm a vantagem de não existirem limitações difusionais, o que nem sempre acontece no caso dos catalisadores heterogéneos. De um modo geral, os processos catalíticos heterogéneos têm como vantagens o facto da separação do catalisador dos produtos ser mais fácil e ainda a possibilidade de reutilização do catalisador. No entanto, os catalisadores heterogéneos podem sofrer desativação catalítica tornando necessária a implementação de processos para

a sua regeneração, o que acarreta custos adicionais a ter em consideração num eventual estudo de viabilidade económica (Maruyama, 2010).

Na última década diversos autores estudaram a reação de desidratação da xilose na presença de diferentes tipos de catalisadores como alternativa ao ácido sulfúrico (H_2SO_4), o catalisador industrial mais comum mas que tem a desvantagem de ser extremamente corrosivo, tóxico e de difícil manuseamento.

A reação da xilose em fase aquosa na presença de ácidos líquidos, como é o caso do H_2SO_4 , ocorre em fase homogénea. Numa perspetiva de integração de processos, o sistema reacional pode ser bifásico aquoso-orgânico permitindo realizar a reação de conversão da xilose em furfural na fase aquosa e simultaneamente extrair o furfural para a fase orgânica minimizando-se assim as reações de decomposição do furfural (Huber *et al.*, 2010).

Os ácidos sólidos podem ser solúveis ou insolúveis no meio reacional, atuando como catalisadores homogéneos ou catalisadores heterogéneos, respectivamente. Na Tabela 3 apresenta-se um resumo de vários catalisadores utilizados para a desidratação da xilose em estudos anteriores.

Da análise à Tabela 3 constata-se que os trabalhos mais recentes se debruçam preferencialmente sobre catalisadores heterogéneos, apresentando maioritariamente na sua estrutura Si e/ou Al, como é o caso dos catalisadores $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e dos próprios zeólitos. De referir que zeólitos são aluminossilicatos cristalinos microporosos (< 2 nm, de acordo com a classificação IUPAC (McCusker *et al.*, 2001)), apresentando a sua estrutura um arranjo tridimensional de tetraedros MO_4 (M= Si ou Al) ligados entre si por átomos de oxigénio (Figueiredo e Ribeiro, 2007).

Tabela 3 - Diferentes catalisadores testados na desidratação da xilose.

Catalisadores		Referência
Homogêneos	H ₂ SO ₄	(Antal <i>et al.</i> , 1991, Oefner <i>et al.</i> , 1992)
	HCl	(Huber <i>et al.</i> , 2010, Marcotullio e De Jong, 2010)
	Heteropoliácidos do tipo Keggin (H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ , H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ , H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀) tungstênio	(Dias <i>et al.</i> , 2005b, Dias <i>et al.</i> , 2006)
Heterogêneos	Zr-P, SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , WO _x /ZrO ₂ , Y- Al ₂ O ₃ , Zeólito HY	(Huber <i>et al.</i> , 2011)
	Zeólito H-ferrierite, Zeólito H-β, Zeólito H-ZSM-5, Zeólito H-mordenite, SiO ₂ -Al ₂ O ₃	(Kim <i>et al.</i> , 2011)
	Sílica mesoporosa contendo grupos ácido sulfônico	(Dias <i>et al.</i> , 2005a, Shi <i>et al.</i> , 2011b)
	Sílica mesoporosa modificada com zirconia sulfatada	(Dias <i>et al.</i> , 2007, Shi <i>et al.</i> , 2011a)
	Resina de permuta iónica (Nafion® 117)	(Lam <i>et al.</i> , 2011)
	Silicatos de alumínio, micro/mesoporosos	(Valente <i>et al.</i> , 2006)
	Silicoaluminofosfatos	(Lima <i>et al.</i> , 2010c)
	Aluminossilicato mesoporoso tipo Al-TUD-1	(Lima <i>et al.</i> , 2010a)
	Zeólito Beta e um compósito tipo BEA/TUD-1	(Lima <i>et al.</i> , 2010b)
	Precusores lamelares de zeólitos sujeitos a tratamentos de delaminação	(Lima <i>et al.</i> , 2008, Antunes <i>et al.</i> , 2012)

Neste trabalho investigou-se a reação de desidratação da xilose em furfural na presença de um catalisador ácido heterogêneo, em fase aquosa. O catalisador escolhido foi o zeólito beta que possui uma estrutura porosa tridimensional com aberturas de 12 lados (poros largos), assim como outras de 6, 5 e 4 lados, como se representa na Figura 6 (cada lado corresponde a uma ligação M-O-M representada por um traço, em que M designa átomos de Si ou Al). Este zeólito, na forma protónica (ácido de Brønsted) foi testado anteriormente na reação da desidratação da xilose em fase aquosa, a 170 °C (Lima *et al.*, 2010b). Face aos resultados catalíticos promissores, e tendo em consideração que existem alguns aspetos controversos sobre o mecanismo global da reação da conversão da xilose, neste trabalho

realizou-se a modelação cinética para esclarecer alguns aspetos do mecanismo da reação catalisada pelo zeólito beta.

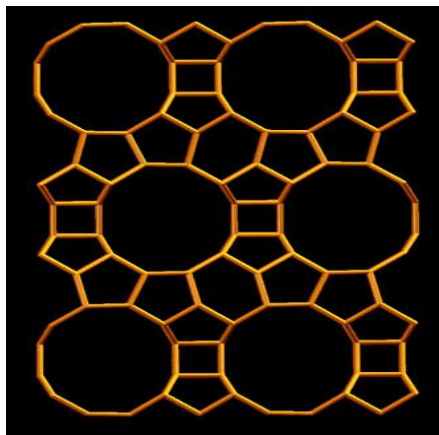


Figura 6 – Representação simplificada das aberturas dos canais do zeólito beta (IZA, 2008).

2.2 Mecanismos da desidratação da xilose em furfural

O mecanismo da reação de desidratação da xilose em furfural consiste numa série de passos elementares, libertando-se três moléculas de água por cada molécula de xilose convertida em furfural. Existe alguma controvérsia no que respeita à natureza química dos produtos intermediários, concretamente se são intermediários de cadeira aberta ou cíclicos (Figura 7). Embora em solução os isómeros cíclicos prevaleçam, alguns mecanismos baseiam-se na forma acíclica.

Antal e coautores (1991) realizaram um estudo comparativo das duas hipóteses mecanísticas (mecanismo A e B) para a conversão da xilose a 250 °C, com ou sem catalisador (H_2SO_4). Para tal, realizaram várias experiências para verificar os efeitos do tempo de reação, da concentração de ácido (catalisador) e da concentração inicial de xilose no rendimento do furfural. Com estas experiências conjuntas obtiveram um rendimento máximo de furfural de 63% (nas seguintes condições 250 °C, 50 s, $[\text{X}]_0 = 0.05 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.02 \text{ M}$, solvente=água). O facto da estabilidade do furfural, nomeadamente a sua degradação, na presença de ácido não ser consistente com o mecanismo proposto por Dunlop e coautores (1948), motivou a realização de vários testes fossem feitos a fim de resolver esta discordância. Nestes testes, Antal e coautores (1991) alteraram a composição inicial da mistura reacional (furfural+ácido, furfural+xilose, furfural+xilose+ácido),

verificando que o comportamento cinético do furfural e do acetilformaldeído (derivado da xilose em cadeia) não permitia que ambos tivessem origem na mesma espécie ativa. Com isto, Antal e coautores (1991) concluíram que o furfural tem origem na xilose na forma cíclica. Os estudos de modelação cinética, baseados nas frações molares da xilose, da xilopirranose e da xilofuranose, deram melhores ajustes aos resultados experimentais no caso do mecanismo B em comparação com o mecanismo A (Antal *et al.*, 1991). Adicionalmente, os autores apresentaram vários argumentos que colocavam em questão a viabilidade do mecanismo A (Antal *et al.*, 1991), concretamente:

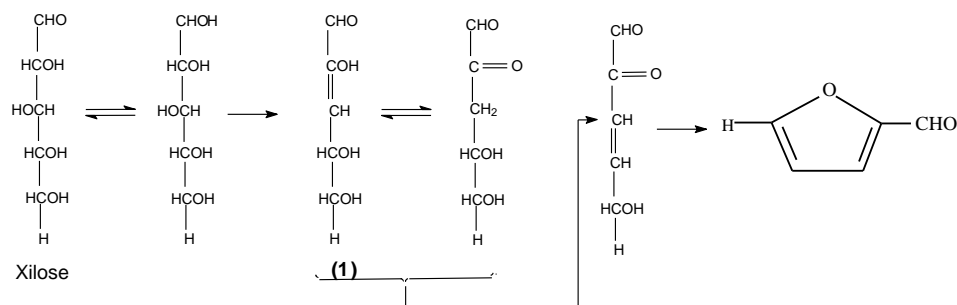
(i) falta de evidências experimentais do envolvimento de intermediários 3-deoxipentosulose na formação do furfural;

(ii) a hipótese de intermediários na forma de cadeia, foi proposta por Root e coautores, bem como por Pigman e Anet (referências 7-8 de (Antal *et al.*, 1991)), por comparação da reação da xilose (uma pentose contendo um grupo aldeído), com a reação da frutose (hexose contendo um grupo cetona) em meio ácido. Para esta reação foram detetados vestígios de deoxiglicosulose (intermediários), mas que eram formados em condições reacionais mais moderadas que as utilizadas na reação da xilose em furfural;

(iii) incapacidade de explicar o papel do catalisador ácido no caso do mecanismo reacional tipo A;

(iv) outros autores verificaram que se formava furfural a partir de 2,5-anidro-L-arabinose (referências 20-23 de (Antal *et al.*, 1991)).

(A)



(B)

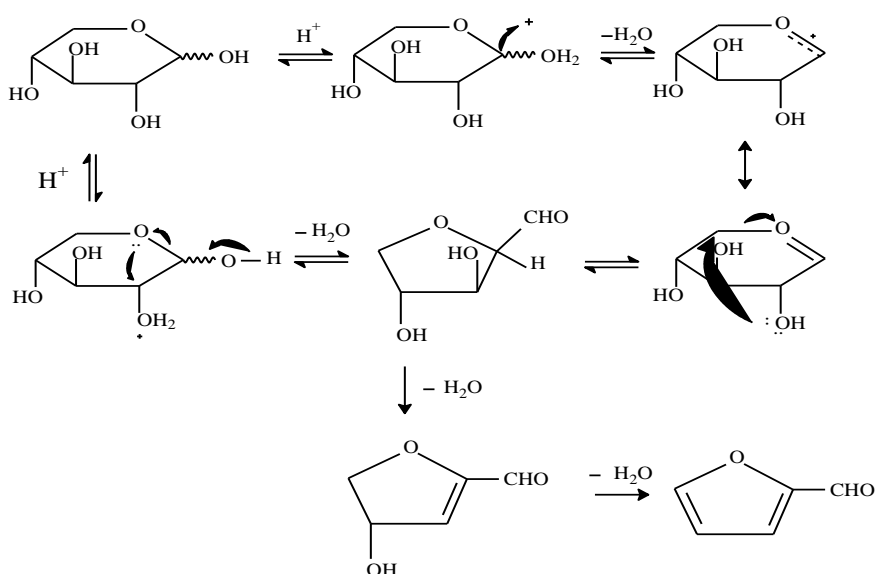


Figura 7 - Mecanismos reacionais propostos para a conversão da xilose, envolvendo intermediários na forma de cadeia (mecanismo A: (1) é um composto enólico de uma 3-deoxiglicosulose) ou um intermediário 2,5-anidroaldose (mecanismo B) (adaptado de (Antal *et al.*, 1991)).

Posteriormente Ahmad e coautores (1995) propuseram um mecanismo similar ao mecanismo A, envolvendo intermediários em forma de cadeia e a formação inicial de um intermediário 1,2-enediol (1), seguindo-se três passos sequenciais de desidratação para formar o furfural (mecanismo C, Figura 8); estas propostas basearam-se em estudos cinéticos das reações de desidratação de diferentes pentoses e de formação do ácido fórmico, realizados a 96 °C, usando água deuterada como solvente (pD=4.5), e monitorizadas por espectroscopia de RMN de líquidos.

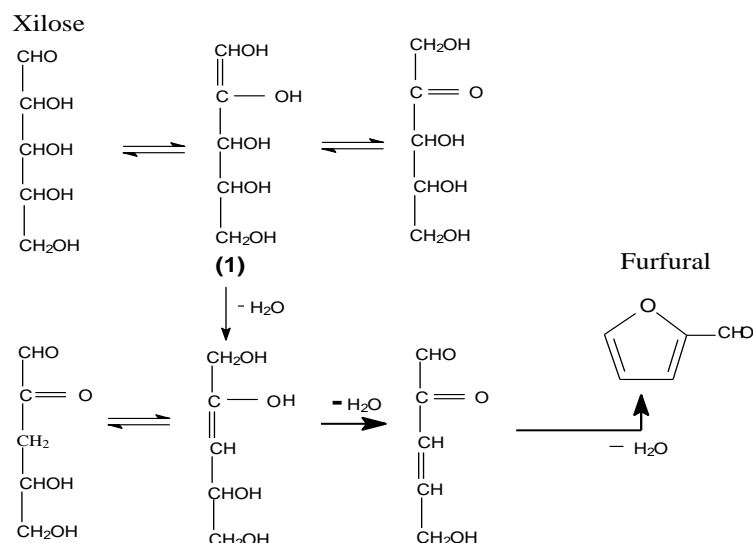


Figura 8 - Mecanismos reacionais propostos para a conversão da xilose, envolvendo intermediários em forma de cadeia (mecanismo C) (adaptado de (Ahmad *et al.*, 1995))

Recentemente Marcotullio e De Jong (2010) propuseram um mecanismo (Figura 9) para a reação da xilose na presença de iões cloreto envolvendo a formação de um intermediário 1,2-enediol (**1**) formado a partir da xilose em forma de cadeia (similar ao mecanismo C), seguindo-se três passos elementares de desidratação. Segundo estes autores, os iões cloreto promovem a formação do 1,2-enediol (reação reversível, considerada o passo limitante) e consequentemente o aumento da velocidade da reação consecutiva de desidratação (catalisada por um ácido) para formar furfural.

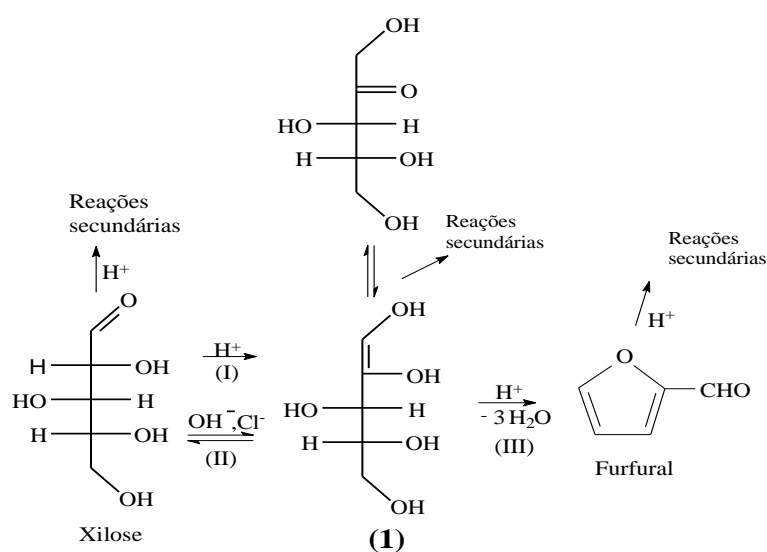


Figura 9 - Mecanismos reacionais propostos para a conversão da xilose, envolvendo intermediários em forma de cadeia (mecanismo D) (adaptado de (Marcotullio e De Jong, 2010))

2.3 Mecanismo global das reações da xilose, lixose e furfural

Nesta secção serão discutidos os mecanismos reacionais e os modelos cinéticos propostos na literatura para a reação global da conversão da xilose em furfural e subprodutos, para sistemas catalíticos homogêneos (secção 2.3.1) e heterogêneos (secção 2.3.2).

2.3.1 Estudos cinéticos para sistemas catalíticos homogêneos

Vários estudos cinéticos da reação de conversão da xilose, referem tratar-se de uma reação de primeira ordem irreversível podendo ocorrer simultaneamente reações secundárias de decomposição do furfural (ref.7 in (Antal *et al.*, 1991) (Smuk e Zoch, 1965, Oefner *et al.*, 1992, Dias *et al.*, 2005b, Jing e Lue, 2007, Huber *et al.*, 2010). Existe alguma controvérsia sobre a forma como ocorrem as reações de degradação do furfural, nomeadamente:

- (i) o furfural reage consecutivamente com a xilose ou com intermediários da reação de conversão da xilose;
- (ii) o ácido fórmico forma-se a partir do furfural ou da pentose (ou intermediários da conversão da pentose).

As duas hipóteses formuladas na alínea (i) foram consideradas possíveis, ocorrendo através de reações pseudo unimoleculares (Dunlop, 1948). Este autor verificou que a velocidade da reação do furfural, quando usado como reagente em meio ácido (HCl ou H₂SO₄ aq., 150-300 °C) é diretamente proporcional à concentração do furfural e dos iões H₃O⁺ (na gama 0.05-0.1 N). Por conseguinte, considerou a reação de 1^a ordem em relação a ambas as espécies e de ordem global dois (Dunlop, 1948). Entre os subprodutos foi identificado o ácido fórmico eventualmente formado por reações de hidrólise do grupo aldeído do furfural (Dunlop, 1948, Jing e Lue, 2007, Huber *et al.*, 2010).

Uma hipótese alternativa sobre a origem do ácido fórmico, proposta com base em estudos de espectroscopia de RMN (de ¹H e ¹³C dos produtos da reação da xilose em água deuterada (D₂O) a 96 °C) considera que o ácido fórmico se forma lentamente a partir de

intermediários acíclicos da reação da xilose e não a partir do furfural (Mecanismo C - Figura 8) (Ahmad *et al.*, 1995). Segundo os autores, concentrações altas de iões deutério (em meio tamponizado com fosfato de sódio, a 96 °C) aumentam a velocidade de decomposição de aldopentoses e diminuem a formação de furfural (Ahmad *et al.*, 1995).

Antal e coautores (1991) defensores do mecanismo reacional B (Figura 7) propuseram o mecanismo global simplificado da Figura 10 com base em experiências realizadas com e sem catalisador (H_2SO_4 aq ca. 0.05 mM, 250 °C, 34.5 MPa, 0.05-0.15 M xilose) (Antal *et al.*, 1991). Foram considerados os seguintes aspetos mecanísticos:

(i) o furfural é formado a partir de isómeros xilopiranosose (forma cíclica da xilose) através de uma série de reações de desidratação; os isómeros xilofuranose são considerados relativamente estáveis nas condições reacionais;

(ii) o isómero xilose (aldopentose) é formado a partir da xilose em forma de cadeia e é convertido lentamente em furfural, em meio ácido;

(iii) os subprodutos com menos que cinco átomos de carbono (gliceraldeído, glicolaldeído, acetilformaldeído, glicolaldeído, acetol, ácido láctico) são formados através de reações de fragmentação da xilose em forma de cadeia;

(iv) a energia de ativação para o processo global de mutarrotação da xilose é menor que a das reações de decomposição da xilose (o efeito do aumento da temperatura na velocidade da reação é mais significativo no caso das reações de fragmentação da xilose do que no caso do equilíbrio (mutarrotação) entre os diferentes isómeros da xilose (cíclicos (xilopiranosose, xilofuranose) e de cadeia));

(v) possibilidade de existir um efeito autocatalítico associado à formação do ácido fórmico que poderia promover a formação de furfural;

(vi) forma-se furfural protonado (relativamente estável) por reação do furfural (base de Brönsted) com iões H_3O^+ , diminuindo assim a concentração de ácido em solução e consequentemente diminuindo a velocidade da reação catalítica.

A hipótese (v) também pode estar associada ao efeito autocatalítico de subprodutos do tipo ácidos orgânicos, resultantes de reações de fragmentação (Antal *et al.*, 1991). Mais tarde, Oefner e coautores (1992) identificaram estes subprodutos como sendo o ácido pirúvico ou glicólico.

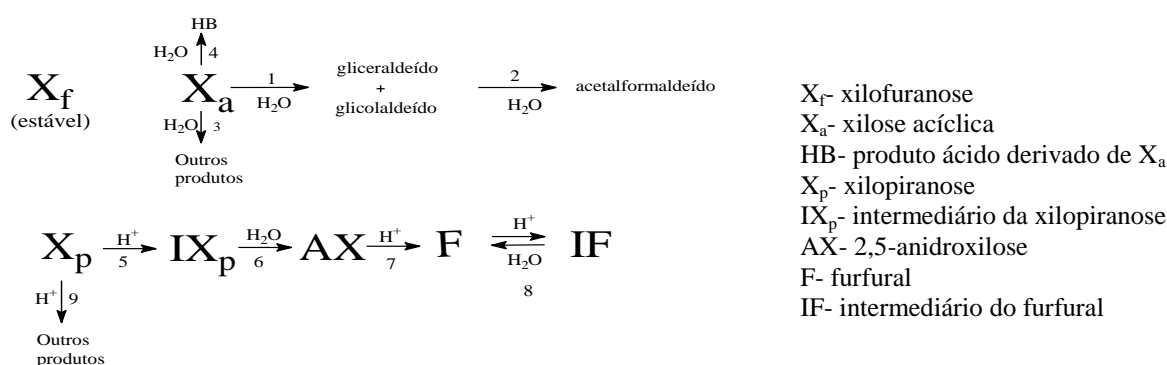


Figura 10 - Mecanismo reacional proposto por Antal e coautores para modelação cinética (adaptado de (Antal *et al.*, 1991))

Oefner e coautores (1992) propuseram um mecanismo reacional global (Figura 11) para a reação da xilose em fase aquosa (H₂SO₄ 0.01 M, na gama 180-230 °C) que inclui algumas considerações mecanísticas de Antal e coautores (1991) como, por exemplo, a formação de subprodutos a partir da xilose em cadeia e a formação do furfural protonado. A formação de subprodutos (ácidos orgânicos, especialmente, os ácidos fórmico e acético) é favorecida a temperaturas mais elevadas bem como em condições reacionais alcalinas, comparativamente com as quantidades de ácidos orgânicos formados em condições ácidas (Oefner *et al.*, 1992).

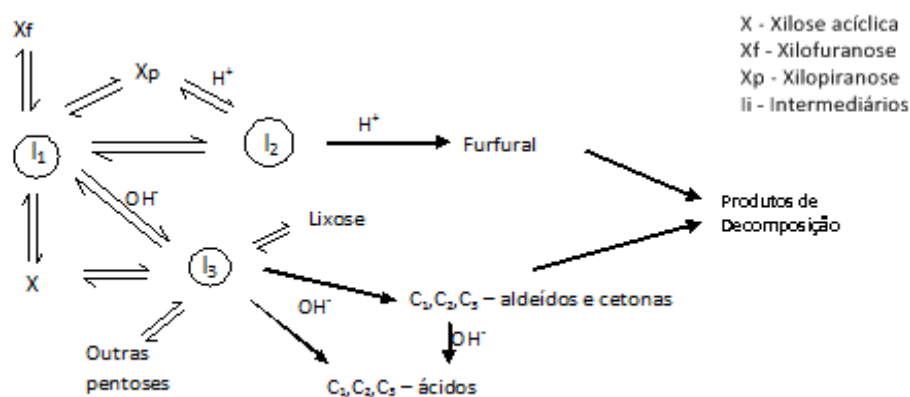


Figura 11 - Mecanismo reacional proposto por Oefner e coautores para modelação cinética (adaptado de (Oefner *et al.*, 1992))

Recentemente, Huber e coautores (2010) propuseram o mecanismo da Figura 12 para a reação da xilose em meio aquoso ácido (X 1-15% m/m; HCl 0.1 M, 130-170 °C). Neste mecanismo as reações secundárias do furfural decorrem da sua reação com a xilose e da

autodegradação do furfural (sem envolver outros produtos). A desidratação da xilose e a decomposição do furfural são ambas consideradas reações de 1ª ordem sendo a energia de ativação (E_a) da reação de desidratação da xilose ((1) da Figura 12) superior à das reações de degradação do furfural ((2) e (3) da Figura 12) (Huber *et al.*, 2010). No entanto, no caso da reação autocatalítica da xilose, (na gama 180-220°C e 10 MPa) esta energia de ativação poderá incluir reações indesejadas de degradação da xilose que são favorecidas a alta temperatura (Jing e Lue, 2007). A constante cinética relativa ao passo 1 (Figura 12) do mecanismo de Huber e coautores (2010), o $k_1 = 1.04 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a 250 °C, apresenta um valor comparável ao da constante cinética do passo 5 da Figura 10 ($k_5 = 5.58 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a 250 °C) concretamente o passo limitante de formação de um intermediário xilopirranose protonado (Antal *et al.*, 1991).

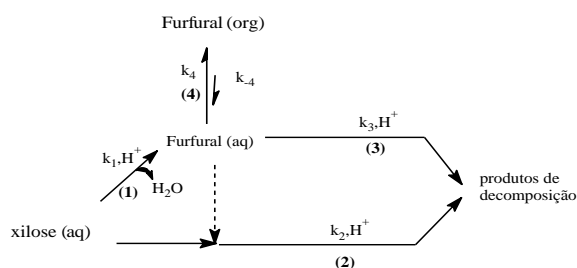


Figura 12 - Mecanismo reacional proposto por Huber e coautores para modelação cinética (adaptado de (Huber *et al.*, 2010))

Alternativamente Marcotullio e De Jong (2010) consideraram que o furfural reagia com intermediários (I) da conversão da xilose e não com a própria xilose conforme proposto por Huber e coautores (Figura 12). Para além deste passo era considerada uma outra reação secundária, a degradação da xilose (Figura 13).

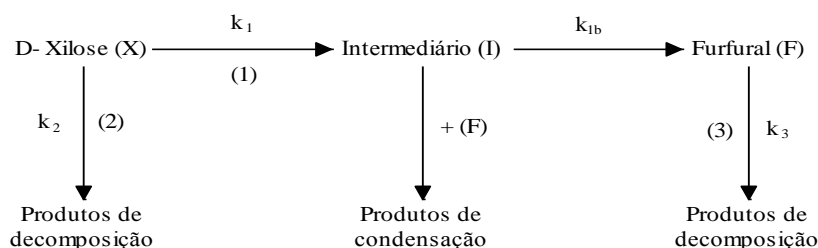


Figura 13 - Mecanismo reacional proposto por Marcotullio e De Jong para modelação cinética (adaptado de (Marcotullio e De Jong, 2010))

2.3.2 Estudos cinéticos para sistemas catalíticos heterogêneos

Na Figura 14 está representado o mecanismo geral para a desidratação da xilose em furfural proposto por Shi e coautores (2011a). Este mecanismo contempla a possibilidade do furfural se auto-decompor bem como reagir com compostos intermediários da reação. Este mecanismo não considera a possibilidade do furfural reagir com a xilose.

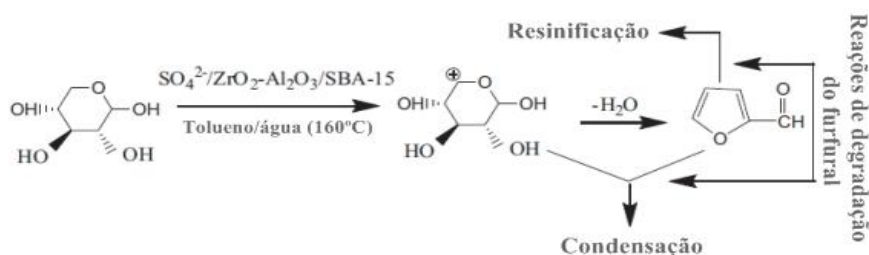


Figura 14 - Mecanismo da reação de desidratação (adaptado de (Shi *et al.*, 2011a)).

O'Neill e coautores (2009) propõem um mecanismo para a desidratação da xilose (Figura 15) em que a lioxose é um produto intermediário (Passo 1 e 2) para a formação do furfural (Passo 4), ocorrendo a liberação de três moléculas de água. Este mecanismo considera a formação do ácido fórmico, resultante da decomposição do furfural (Passo 5) e a formação de subprodutos carbonáceos sólidos (Passo 7).

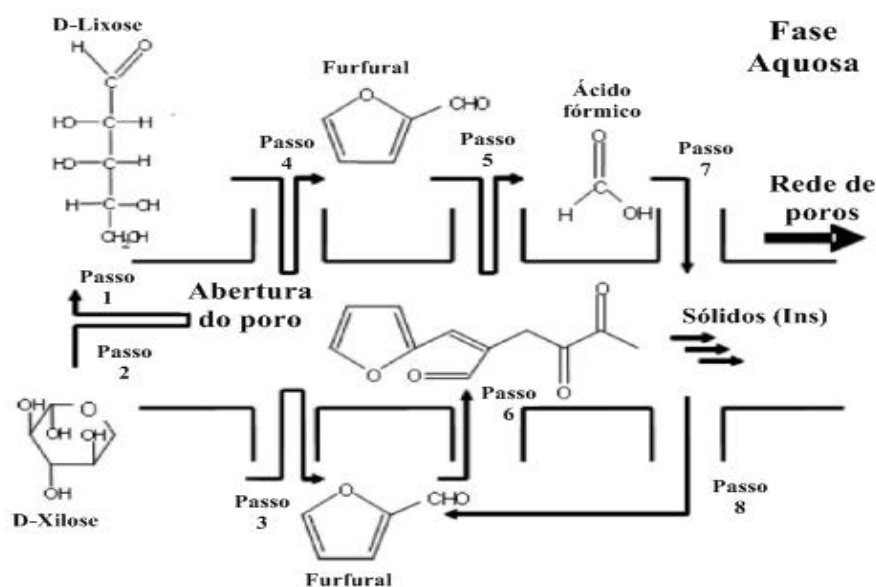


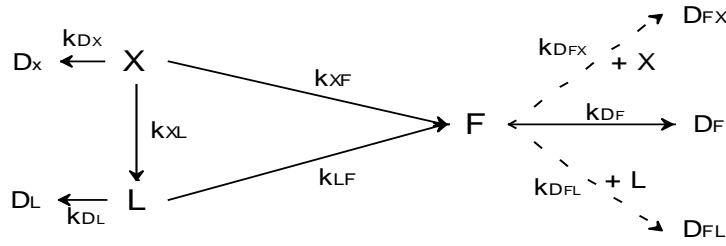
Figura 15 - Mecanismo proposto por O'Neill e coautores (2009).

3 Mecanismo e modelo cinético

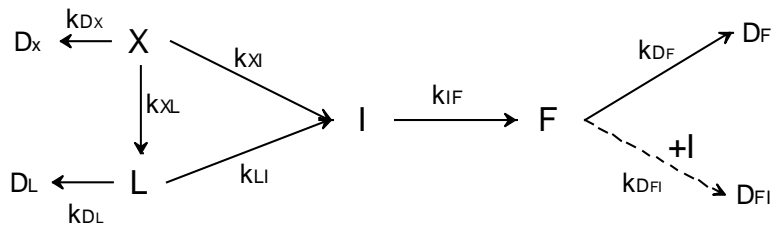
Na Figura 16 apresentam-se os mecanismos reacionais propostos neste trabalho para a reação de desidratação em estudo, onde X, L e F representam respectivamente a xilose, a lixose e o furfural; D_X , D_L e D_F representam os produtos de decomposição unimolecular da xilose, da lixose e do furfural, respetivamente; D_{FX} , D_{FL} e D_{FI} designam produtos de decomposição bimolecular, resultantes da reação do furfural com a xilose, a lixose e o intermediário I, respetivamente.

Nos três mecanismos propostos consideram-se todos os passos elementares irreversíveis. A proposta mecanística M-1 considera que o furfural é formado diretamente da xilose e da lixose e que a decomposição do furfural pode ocorrer por reações de condensação com a xilose ou a lixose (Huber *et al.*, 2010). Na proposta mecanística M-2, a xilose e a lixose formam uma espécie intermediária (I) comum que se converte em furfural. a decomposição do furfural pode envolver uma reação de condensação com o intermediário I (Marcotullio e De Jong, 2010). A proposta mecanística M-3 resulta da conjugação das propostas M-2 e M-1, uma vez que considera a existência do intermediário I (modelo M-2) e a possibilidade do furfural reagir com a xilose ou a lixose (modelo M-1).

M-1



M-2



M-3

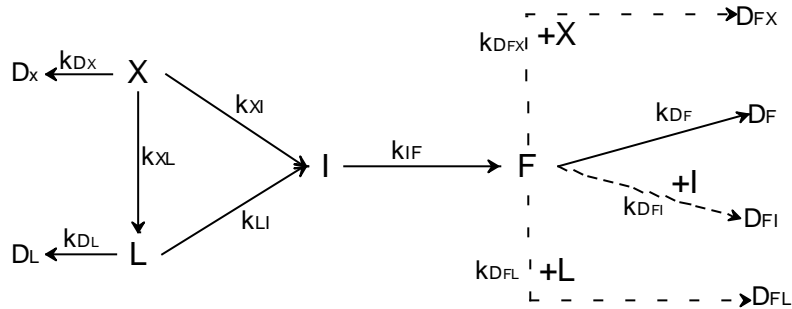


Figura 16- Propostas de mecanismos para a desidratação da xilose.

O balanço molar a cada espécie i , num reator descontínuo perfeitamente agitado, é representado pela equação 2, onde $[i]$ designa a concentração molar da espécie i , r_{ijw} a velocidade de reação da espécie i na reação j ($j = X, L, F$) expressa por unidade de massa, r_{iw} o somatório de r_{ijw} afetado pelo respetivo coeficiente estequiométrico, r_i a velocidade de reação expressa por unidade de volume de mistura reacional e v_{ij} o coeficiente estequiométrico da espécie i na reação j (com base na convenção $v_i > 0$ para produtos e $v_i < 0$ para reagentes).

Considera-se que a massa volúmica da mistura reacional é independente da composição, pelo que o volume da mistura reacional (V) pode ser considerado constante ao longo do tempo (t). Sendo o reator descontínuo, isto é não existem trocas de matéria com o exterior (entradas e saídas), as alterações de concentração de uma determinada espécie i devem-se exclusivamente às reações químicas em que essa espécie está envolvida. Por outro lado,

como se admite que o reator é perfeitamente agitado e opera em modo isotérmico, a temperatura é constante sendo independente do tempo e da posição espacial.

Sendo o catalisador um sólido e o sistema reacional heterogéneo a velocidade de reação é expressa por unidade de massa de catalisador (r_{ijw} , r_{iw}). No entanto, devido às condições experimentais selecionadas podem-se desprezar as limitações à difusão interna e externa dos reagentes nas partículas de catalisador, considerando-se modelos cinéticos pseudo-homogéneos. Finalmente, uma vez que a massa de catalisador (W) utilizada foi aproximadamente igual para todos os testes catalíticos, por uma questão de simplicidade, utiliza-se a velocidade de reação expressa por unidade de volume de mistura reacional (isto é $r_i = r_{iw} \cdot (W/V)$).

$$\frac{d[i]}{dt} = \frac{W}{V} \left(\sum_{j=1}^N \nu_{ij} r_{ijw} \right) = \frac{W}{V} r_{iw} = r_i \quad (2)$$

As velocidades de reação (r_i) para o modelo M-1, são dadas pelas equações 3 a 10, em que k_i é a constante cinética relativa ao passo elementar representado na Figura 16.

$$r_X = -k_{XF}[X] - k_{DFX}[X][F] - k_{DX}[X] - k_{XL}[X] \quad (3)$$

$$r_L = k_{XL}[X] - k_{DL}[L] - k_{LF}[L] - k_{DFL}[L][F] \quad (4)$$

$$r_F = k_{LF}[L] + k_{XF}[X] - k_{DFX}[X][F] - k_{DFL}[F][L] - k_{DF}[F] \quad (5)$$

$$r_{DFL} = k_{DFL}[F][L] \quad (6)$$

$$r_{DFX} = k_{DFX}[F][X] \quad (7)$$

$$r_{DX} = k_{DX}[X] \quad (8)$$

$$r_{DL} = k_{DL}[L] \quad (9)$$

$$r_{DF} = k_{DF}[F] \quad (10)$$

Para o modelo M-2, as equações de velocidade de reação para cada composto orgânico interveniente são descritas pelas equações 8 a 15:

$$r_{D_X} = k_{D_X}[X] \quad (8)$$

$$r_{D_L} = k_{D_L}[L] \quad (9)$$

$$r_{D_F} = k_{D_F}[F] \quad (10)$$

$$r_X = -k_{X_I}[X] - k_{D_X}[X] - k_{X_L}[X] \quad (11)$$

$$r_L = k_{X_L}[X] - k_{D_L}[L] - k_{L_I}[L] \quad (12)$$

$$r_F = k_{I_F}[I] - k_{D_{FI}}[F][I] - k_{D_F}[F] \quad (13)$$

$$r_I = k_{X_I}[X] + k_{L_I}[L] - k_{I_F}[I] - k_{D_{FI}}[I][F] \quad (14)$$

$$r_{D_{FI}} = k_{D_{FI}}[F][I] \quad (15)$$

O modelo M-3 é descrito pelas equações 6-10 e 14-18.

$$r_{D_{FL}} = k_{D_{FL}}[F][L] \quad (6)$$

$$r_{D_{FX}} = k_{D_{FX}}[F][X] \quad (7)$$

$$r_{D_X} = k_{D_X}[X] \quad (8)$$

$$r_{D_L} = k_{D_L}[L] \quad (9)$$

$$r_{D_F} = k_{D_F}[F] \quad (10)$$

$$r_I = k_{X_I}[X] + k_{L_I}[L] - k_{I_F}[I] - k_{D_{FI}}[I][F] \quad (14)$$

$$r_{D_{FI}} = k_{D_{FI}}[F][I] \quad (15)$$

$$r_X = -k_{X_I}[X] - k_{D_X}[X] - k_{X_L}[X] - k_{D_{FX}}[X][F] \quad (16)$$

$$r_L = k_{X_L}[X] - k_{D_L}[L] - k_{L_I}[L] - k_{D_{FL}}[L][F] \quad (17)$$

$$r_F = k_{I_F}[I] - k_{D_{FI}}[F][I] - k_{D_F}[F] - k_{D_{FX}}[X][F] - k_{D_{FL}}[L][F] \quad (18)$$

Para a resolução numérica das equações diferenciais dos modelos propostos (M-1, M-2, M-3) utilizou-se a função ‘ode45’ do programa *Matlab*®, baseada no método de Runge-Kutta de passo variável para a resolução de equações diferenciais ordinárias. A otimização das constantes cinéticas foi realizada com a função ‘fminsearch’ do *Matlab*® e a função

objetivo definida pela equação 19, minimizando a diferença entre a concentração calculada pelo modelo cinético, $[i]_{calc}$, e os dados experimentais de concentração $[i]_{exp}$, das espécies X, L e F.

$$F_{obj} = \sum_i ([i]_{calc} - [i]_{exp})^2 \quad (19)$$

Calculou-se a média dos desvios residuais absolutos (AARD), ou seja, a média dos desvios das curvas obtidas pelo modelo cinético para cada substrato aos pontos experimentais, dado pela equação 20.

$$AARD (\%) = \frac{\sum_{p=1}^n \left| \frac{[i]_{calc,p} - [i]_{exp,p}}{[i]_{exp,p}} \right|}{n} \quad (20)$$

4 Procedimento experimental

4.1 Materiais

O catalisador utilizado foi o zeólito BEA na forma protónica, com uma razão atómica Si/Al de 12, área específica (BET) de 643 m²/g, área externa de 176 m²/g e volume microporoso de 0.18 cm³/g (Lima *et al.*, 2010b). Este zeólito é composto por nanocristais com um tamanho médio de cristalite de 20-30 nm. Uma caracterização mais detalhada está descrita na literatura (Lima *et al.*, 2010b).

Nos testes catalíticos, como reagente utilizou-se D-xilose (99% pureza, Sigma-Aldrich), D-lixose (99% pureza, Alfa Aesar), furfural (Sigma-Aldrich, purificado por destilação a 50 °C sob vácuo) e como solvente água desionizada (milli-Q).

4.2 Procedimento dos testes catalíticos

O trabalho experimental foi realizado com a colaboração do Doutor Sérgio Lima (CICECO). As experiências catalíticas realizaram-se em microrreatores tubulares de vidro ($V_r = 7$ ml), com o fundo em forma de pera e equipados com uma barra de agitação magnética revestida de teflon®, em sistema fechado sob atmosfera de azoto.

No procedimento típico, adicionam-se 30 mg do reagente (nomeadamente, D-xilose, D-lixose ou furfural, 20 mg do catalisador (BEA) e o 1 mL do solvente (H₂O), a cada um dos microrreatores, e fecha-se sob atmosfera de azoto à temperatura ambiente. Os reatores são colocados num banho de óleo pré-aquecido a 170 °C, colocado sobre uma placa de aquecimento com agitação magnética (velocidade de agitação 1000 rpm). O tempo zero foi considerado como o instante em que o reator foi imerso no banho de óleo.

Terminado o tempo de reação definido, remove-se o microrreator do banho de óleo, deixa-se arrefecer até à temperatura ambiente, transfere-se a mistura reacional para um porta amostras e remove-se o catalisador por centrifugação.

Para a monitorização da evolução da reação catalítica quantificaram os compostos presentes na fase líquida (mistura reacional) por análise cromatográfica líquida de alta

eficiência (HPLC), usando as condições descritas na literatura (Lima *et al.*, 2010b). Saliente-se que cada ponto da curva experimental corresponde a um ensaio catalítico independente, isto é prepara-se um microrreator para cada um dos pontos das curvas experimentais de concentração *versus* tempo. Com base em testes de reprodutibilidade realizados no laboratório para a mesma reação em condições similares pode afirmar-se que o erro experimental associado aos valores das concentrações molares é 10% no máximo.

4.3 Análises térmicas do catalisador “usado”

Para além dos compostos principais presentes na fase líquida, também foram quantificados os produtos insolúveis no meio reacional (designados Ins) por análise térmica do catalisador após os testes catalíticos (catalisador “usado”).

Terminado o tempo de reação definido, recupera-se o catalisador da mistura reacional através do procedimento seguinte:

- após remoção da mistura reacional adiciona-se H₂O milli-Q ao reator para remover resíduos do sólido e coloca-se num banho de ultrassons durante 15 min à temperatura ambiente, adicionando-se esta fração à restante;
- separa-se o sólido da fase líquida por centrifugação a 3500 rpm durante 15 min;
- lava-se o sólido com H₂O milli-Q para remover eventuais vestígios de compostos orgânicos solúveis, coloca-se o sólido na estufa a 60 °C durante a noite.

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada num equipamento Shimadzu TGA-50, sob atmosfera de ar e velocidade de aquecimento de 10 °C/min.

A análise por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) foi realizada num equipamento Shimadzu DSC-50, operando sob atmosfera de ar e com uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min. O objetivo era identificar o intervalo de temperatura onde ocorre a decomposição da matéria orgânica retida no sólido e assim averiguar possíveis diferenças da estabilidade térmica dos insolúveis, facto que pode estar relacionado com a existência de subprodutos insolúveis com diferente natureza química.

Com base nos resultados de DSC e TGA é possível quantificar os compostos orgânicos insolúveis em água (Ins) formados ao longo da reação.

5 Resultados experimentais

Para este trabalho efetuou-se um plano de experiências para a obtenção de dados para o estudo cinético da reação com o intuito de que este permitisse obter dados relevantes para a análise das diferentes propostas mecanísticas.

5.1 Velocidade de aquecimento da mistura reacional

Como o objetivo era estudar as reações a temperatura constante e porque após imersão do reator no banho de óleo a 170 °C, a mistura reacional não atinge a temperatura desejada instantaneamente efetuou-se um ensaio para quantificar o tempo de aquecimento. Para tal, deixou-se estabilizar a temperatura no banho de óleo e colocou-se o reator, contendo um volume de óleo igual ao volume de mistura reacional usado nos testes catalíticos, no banho. Tomou-se este instante para zero e mediu-se a temperatura dentro do reator com o reator aberto utilizando-se um termómetro digital. Na Figura 17 apresentam-se os resultados obtidos para dois ensaios (réplicas), verificando-se que após 5 min a temperatura mantém-se em 170 ± 1 °C. Este período de aquecimento é desprezável face ao tempo de reação.

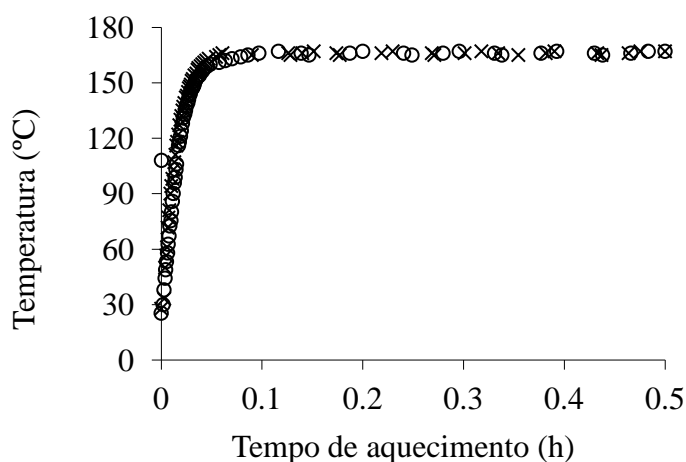


Figura 17 – Variação da temperatura ao longo do tempo dentro de reator, para 1000 rpm (ensaio 1 (o) e 2 (x)).

5.2 Influência da velocidade de agitação na cinética da reação

Com o objetivo de realizar os testes catalíticos na ausência de limitações difusionais externas, efetuou-se o estudo da influência da velocidade de agitação no rendimento (equação 21) em furfural (F) e na conversão (equação 22) da xilose (X) definidas de acordo com as equações 21 e 22.

$$\left[\begin{array}{c} \eta \text{ de } i \\ \text{no tempo } t \text{ (\%)} \end{array} \right] = \left[\frac{\text{moles de } i \text{ formadas no tempo } t}{\text{moles iniciais de reagente}} \right] * 100 \quad (21)$$

$$\left[\begin{array}{c} \chi \text{ de } i \\ \text{no tempo } t \text{ (\%)} \end{array} \right] = \left[\frac{(\text{moles iniciais de } i) - (\text{moles de } i \text{ no tempo } t)}{\text{moles iniciais de } i} \right] * 100 \quad (22)$$

Estas experiências realizaram-se a 170°C para 3 velocidades de agitação, 400, 700 e 1000 rpm (Figura 18). Nas experiências executadas posteriormente utilizou-se uma velocidade de agitação de 1000 rpm.

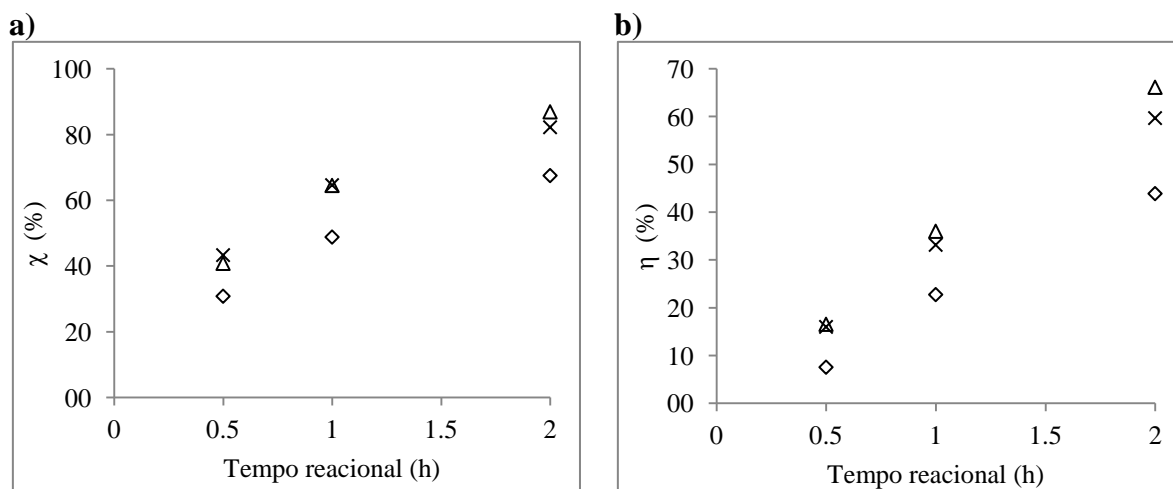


Figura 18 - a) Conversão da D-xilose (X) e b) rendimento em furfural (F) em função do tempo reacional para diferentes velocidades de agitação a 170 °C: 400 rpm (◇), 700 rpm (×), 1000 rpm (Δ).

5.3 Reação da D-xilose, D-lixose e furfural

Na Figura 19 apresentam-se os resultados experimentais obtidos, expressos sob a forma de concentração molar (mol/dm^3) ou concentração mássica (g/dm^3), para a reação da D-xilose na presença do catalisador BEA, a 170°C e velocidade de agitação de 1000 rpm.

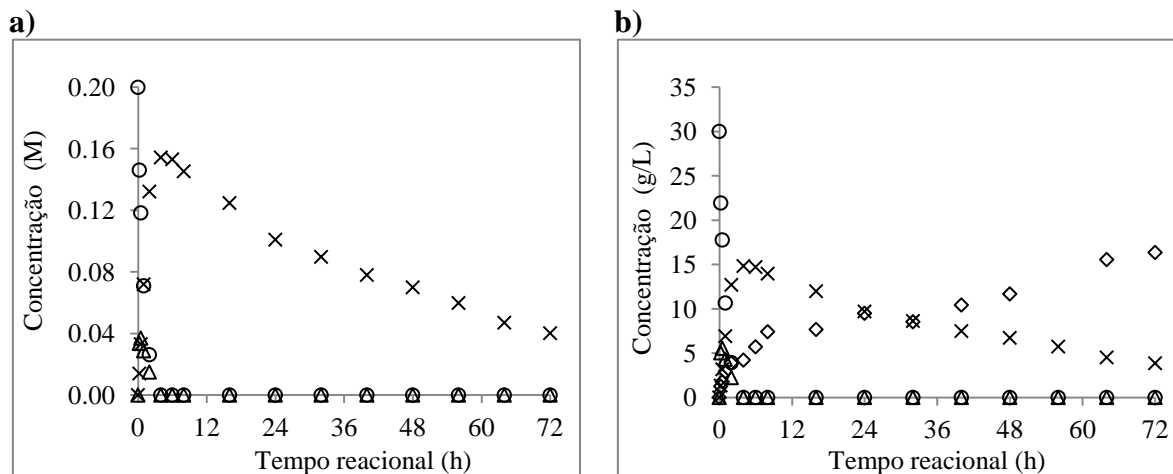


Figura 19 – a) Evolução da concentração molar e b) concentração mássica, de X e produtos (catalisador BEA 20 mg, 170 °C) (X (o), L (Δ), F (\times), Ins (\diamond)).

Na Figura 20 apresentam-se os resultados experimentais obtidos de concentração (molar ou mássica), obtidos para a reação da D-lixose na presença do catalisador BEA, a 170°C e 1000 rpm.

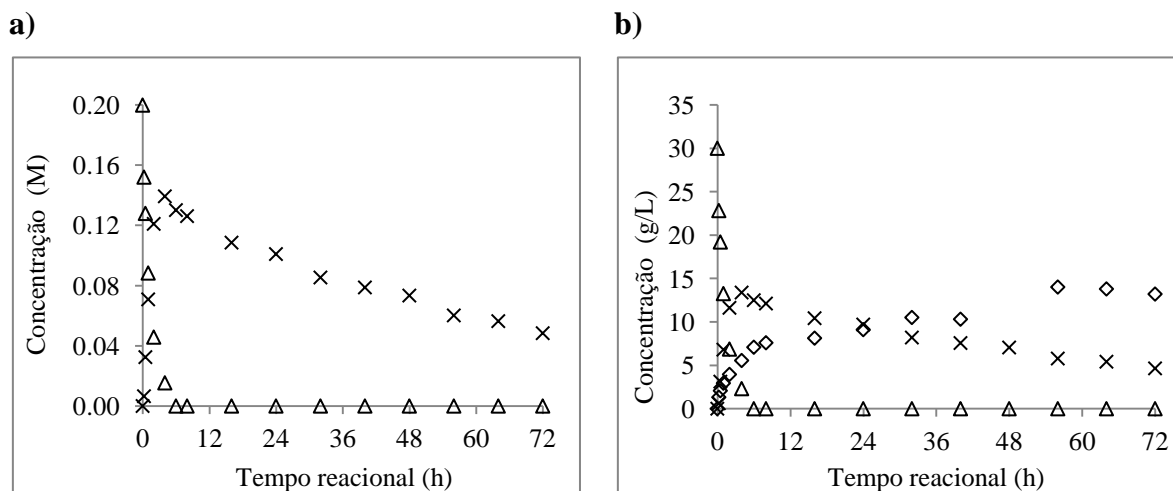
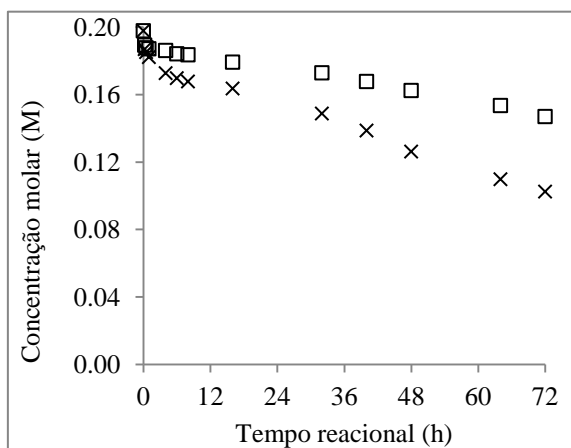


Figura 20 - a) Evolução da concentração molar e b) concentração mássica, de L e produtos (catalisador BEA 20 mg, 170 °C) (L (Δ), F (\times), Ins (\diamond)).

Na Figura 21 apresentam-se os resultados experimentais obtidos (concentração molar ou mássica) para a reação do furfural na presença do catalisador BEA, a 170°C e 1000 rpm.

a)



b)

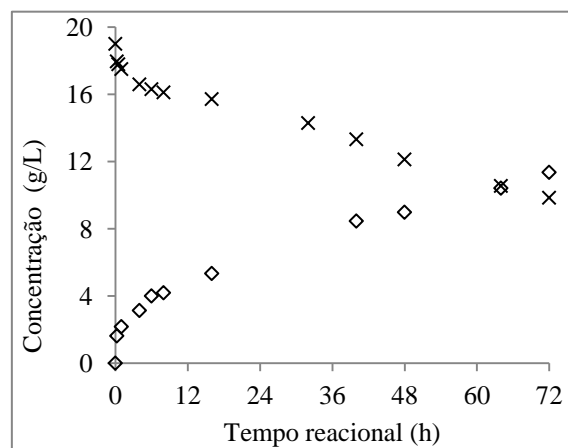


Figura 21 - a) Evolução da concentração molar de F, com (×) e sem catalisador (□), e b) concentração mássica de F (×) e produtos (Ins (◇)) com catalisador (catalisador BEA 20 mg, 170 °C).

6 Discussão

6.1 Influência da velocidade de agitação na cinética da reação

Com base nos resultados dos ensaios preliminares (Figura 18), verificam-se diferenças significativas da conversão da xilose e do rendimento em furfural em função do tempo, para as velocidades de agitação de 400 rpm e de 700 rpm. Para velocidades de agitação de 700 e 1000 rpm, a diferença de valores não é significativa (considerando o erro experimental de 10%, no máximo, mencionado na secção 4), concluindo-se que as limitações difusionais externas são desprezáveis para velocidades de agitação superiores a 700 rpm. Consequentemente, os teste catalíticos foram realizados para uma velocidade de agitação de 1000 rpm.

Como as partículas do catalisador (zeólito BEA) são constituídas por nanocristais com um tamanho médio de 20 nm, desprezam-se as limitações difusionais internas.

Resumindo, considera-se que os ensaios catalíticos foram realizados em regime cinético, na ausência de limitações difusionais.

6.2 Perfis cinéticos da conversão das pentoses (X, L) e do furfural

Na reação da xilose em presença de BEA (Figura 19a), verifica-se que a concentração molar da xilose diminui com o tempo de uma forma exponencial (evolução típica de uma reação de 1ª ordem) e identificam-se dois produtos de reação, nomeadamente, a lixose e o furfural. A evolução da concentração da lixose e do furfural mostram que são produtos intermediários, uma vez que as concentrações de ambos aumentam nos instantes iniciais e diminuem com o evoluir da reação, apresentando um máximo de concentração. Após 4 h de reação verifica-se que a concentração de lixose na mistura reacional é praticamente zero (isto é abaixo do limite de deteção do método analítico). Isto deve-se, em parte, à sua transformação em furfural (Antal *et al.*, 1991, Oefner *et al.*, 1992, O'Neill *et al.*, 2009). Verifica-se que a partir das 4 h de reação a concentração de furfural diminui, uma vez que já não existe xilose e nem lixose no meio reacional e porque o furfural sofre reações de degradação (Oefner *et al.*, 1992, Marcotullio e De Jong, 2010, Huber *et al.*, 2011, Shi *et*

al., 2011a). Da Figura 19b, podemos constatar que a partir do instante em que se atinge a conversão de 100% da xilose (4 h), a concentração mássica de insolúveis aumenta e a concentração mássica do furfural diminuiu. Estes resultados indicam que o furfural se decompõe nestas condições reacionais, possivelmente por reações de polimerização e/ou reações de condensação com intermediários da reação da xilose formando compostos insolúveis (Ins) conforme proposto no modelo M-2 (Marcotullio e De Jong, 2010, Huber *et al.*, 2011). Os gradientes de concentração de furfural e de insolúveis, entre o tempo $t=6$ h e o tempo $t=72$ h, são semelhantes (simétricos) o que indicia que o furfural se decompõe essencialmente em compostos insolúveis, Ins. Convém registar que a fase líquida apresenta cor amarela, para tempos elevados de reação, facto que sugere a presença de compostos cromóforos solubilizados.

Na reação da xilose (substrato) na presença de BEA (Figura 20) verifica-se o decaimento exponencial da concentração da xilose, tal como se observou para a reação da xilose. No entanto, nesta reação não se detetou xilose sugerindo que a conversão da xilose em xilose não ocorre ou é desprezável nas condições reacionais usadas. O furfural apresenta comportamento de produto intermediário, ou seja, comportamento idêntico ao verificado na reação da xilose. Da Figura 20b, como anteriormente para a reação da xilose, verifica-se que os gradientes de concentração do furfural e dos Ins são semelhantes (simétricos) após a conversão total da xilose.

Na Figura 21 estão representadas as concentrações obtidas na reação do furfural, com e sem BEA, verificando-se que a velocidade de decomposição do furfural é mais rápida na presença de catalisador (BEA), sugerindo que este tem influência nas reações de decomposição do furfural. De referir que na fase inicial da reação (entre 0 e 0.25 h), a concentração molar de furfural tem uma queda abrupta na presença de BEA, possivelmente devido ao tempo de aquecimento da mistura reacional (*ca.* 5min, onde a operação não é isotérmica), ou ainda a fenómenos de adsorção química do furfural.

Na Figura 21b, em que se representam as concentrações mássicas em função do tempo de reação, verifica-se que a velocidade de decomposição do furfural é semelhante (simétrica) à velocidade de formação dos insolúveis (Ins). Comparando as diferenças de concentração mássica (do furfural com os insolúveis), entre o instante em que se atinge 100% conversão do substrato e o final da reação no caso da reação da xilose e da xilose

(Figura 19b e Figura 20b, respetivamente), e entre o início e o fim da reação no caso da reação do furfural (Figura 21b), verifica-se que os gradientes do furfural e dos insolúveis são simétricos em todas as reações, pelo que com base nos modelos descritos na secção 3, os compostos Ins corresponderão aos produtos designados como DF.

Nas Figuras 22, 23 e 24, representam-se as conversões dos substratos e rendimentos dos subprodutos bem como a relação entre a conversão do substrato e rendimento em furfural.

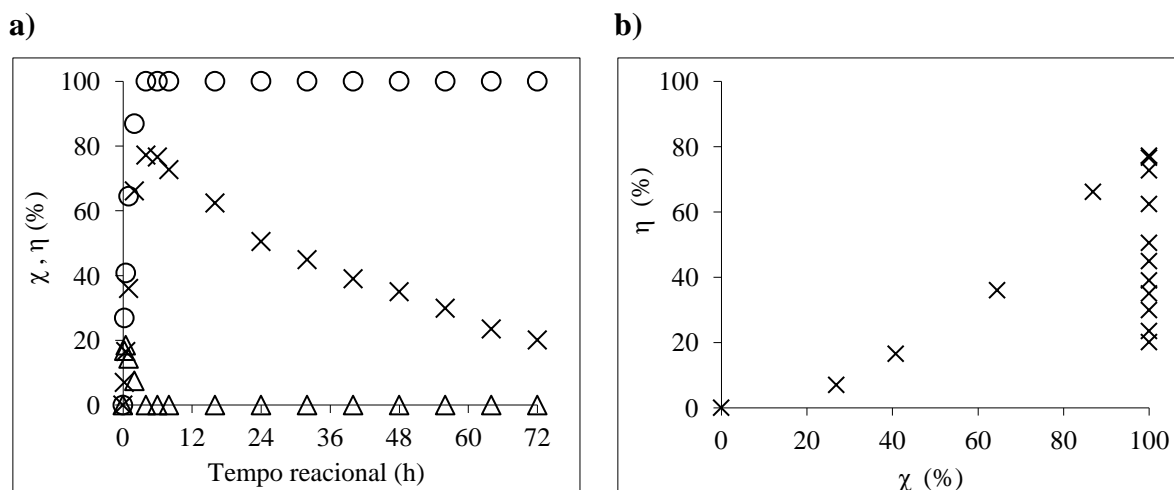


Figura 22 – a) Conversão da D-xilose (o), rendimento da D-lixose (Δ) e de furfural (×), em função do tempo reacional para a reação da D-xilose a 170°C e 1000 rpm e b) Rendimento de furfural (F) em função da conversão de D-xilose (X).

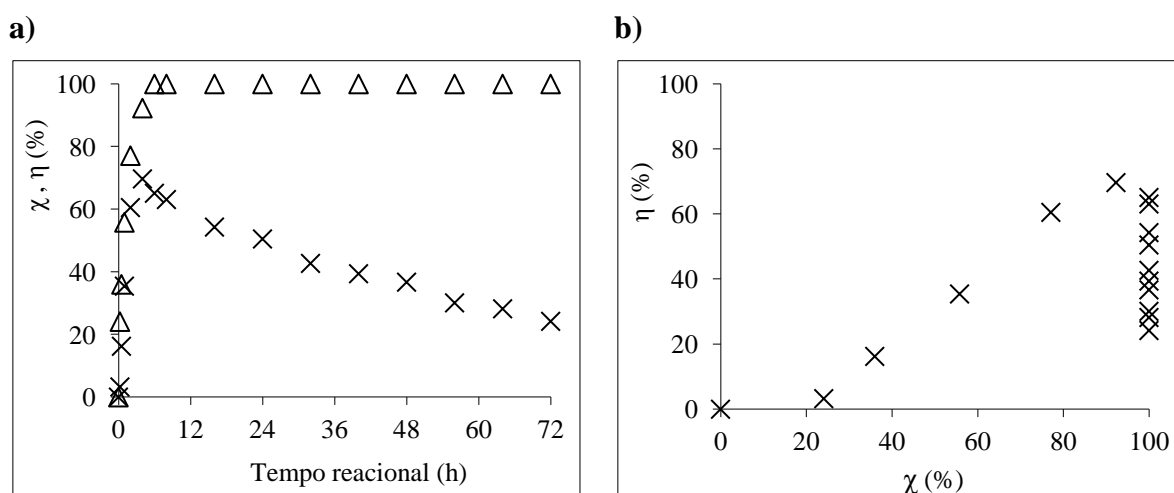


Figura 23 - a) Conversão da D-lixose (Δ) e rendimento de furfural (×), em função do tempo reacional para a reação da D-lixose a 170°C e 1000 rpm e b) Rendimento de furfural (F) em função da conversão da D-lixose (L).

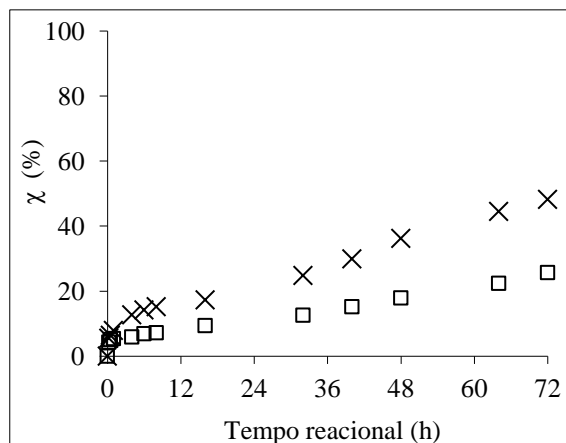


Figura 24 - Conversão do furfural, com BEA (x) e sem BEA (□), em função do tempo reacional para a reação do furfural a 170°C e 1000 rpm.

Na Figura 22a verifica-se que na reação da xilose a conversão de 100% é atingida ao fim de 4h de reação. A lioxose formada atingiu um rendimento máximo de aproximadamente 20%, ao fim de 30 min. No que se refere ao furfural, alcançou-se um rendimento de aproximadamente 80%, ao fim de 4 h, para uma conversão de 100% de substrato. A partir das 4 h, o rendimento em furfural diminui, atingindo cerca de 20% ao fim de 72 horas. Na Figura 22b representa-se o rendimento de furfural em função da conversão da xilose, e constata-se que o rendimento do furfural aumenta com o aumento da conversão da xilose. No entanto, uma vez atingido 100% conversão, o rendimento do furfural diminui.

Os resultados da conversão da lioxose e rendimento em furfural, na reação catalisada com BEA estão representados na Figura 23a, onde se verifica que a lioxose atinge uma conversão de 100% ao fim de 6 h de reação. Comparativamente com a reação da xilose, a conversão da lioxose é mais lenta, como referido na literatura (Antal *et al.*, 1991). O furfural atinge um máximo de rendimento, aproximadamente 70%, ao fim de 4 h, diminuindo depois até um valor próximo dos 25% ao final de 72 h. Este comportamento é semelhante ao observado anteriormente para a reação da xilose, diferindo apenas nos valores máximo e mínimo de rendimento. Da Figura 23b, onde se representa o rendimento do furfural em função da conversão da lioxose, pode-se concluir que o rendimento de furfural aumenta diretamente com a conversão de lioxose, até se atingir uma conversão de ca. 92%, diminuindo depois de se atingir este valor.

Na Figura 24 apresentam-se os resultados obtidos para a reação do furfural realizada com e sem catalisador (BEA). Em ambos os casos a conversão do furfural aumenta gradualmente ao longo do tempo, embora mais lentamente na ausência de catalisador. Na presença de BEA atinge-se uma conversão máxima de 50%, ao fim de 72 h, enquanto que na ausência de BEA a conversão máxima é cerca de 25%, cerca de metade para o mesmo intervalo de tempo (72 h).

Na Tabela 4 estão representados os resultados do rendimento em furfural, para este trabalho bem como com os resultados presentes na literatura, em condições experimentais idênticas, realizados pelo grupo de Valente e coautores.

Tabela 4 – Resultados da literatura para sólidos ácidos inorgânicos testados como catalisadores na desidratação da xilose em furfural, em fase aquosa, 160-170 °C, e que foram considerados estáveis nas condições catalíticas.

Catalisador	Condições reacionais T (°C) / t (h) / solvente/ [X]₀(M) / m_{cat} (g/L)	Conversão da xilose (%)	Rendimento máximo de furfural (%)	Referências
Zeólito Beta	170/ 4/ água/ 0.2/ 20	100	80	Neste trabalho
Silicatos de alumínio, micro/mesoporosos	160/ 6 /água-tolueno/ 0.2/ 20	96	47 (Al-MCM-41)	(Valente <i>et al.</i> , 2006)
silicoaluminofosfatos	170/ 4/ água-tolueno/ 0.2/ 20	74	38 (SAPO-11)	(Lima <i>et al.</i> , 2010c)
Aluminossilicato mesoporoso tipo TUD-1	170/ 6/ água-tolueno/ 0.2/ 20	91	60 (Al-TUD-1)	(Lima <i>et al.</i> , 2010a)
Zeólito Beta e um compósito tipo BEA/TUD-1	170/ 6 / água/ 0.2/ 20	80	24 (BEATUD)	(Lima <i>et al.</i> , 2010b)
	170/ 8/ água-tolueno/ 0.2/ 20	98	74 (BEATUD)	
Precusores de zeólitos delaminados, e respectivos zeólitos	170/16/ água-tolueno/ 0.2/ 20	99	66 (ITQ-2)	(Antunes <i>et al.</i> , 2012)
	170/ 4/ água-tolueno/ 0.2/ 20	87	47 (del-Nu-6)	(Lima <i>et al.</i> , 2008)

Nos trabalhos efetuados por Lima e coautores (2010a, 2010b) e no trabalho de Antunes e coautores (2012) obtiveram-se rendimentos de 60%, 74% e 66%, respectivamente. Estes valores mostram que os respectivos catalisadores permitem obter rendimentos relativamente altos, quando comparados com os outros trabalhos mencionados na Tabela 4, em que os rendimentos obtidos foram inferiores a 50%. Em comparação com o trabalho realizado por Lima e coautores (2010b), obteve-se uma melhoria significativa no rendimento em furfural, de um valor de aproximadamente 20% para 80%, usando água como solvente, BEA como catalisador e 170 °C. Este aumento significativo pode dever-se ao reduzido volume de solvente (água, 0.3 mL) usado no trabalho anterior (Lima *et al.*, 2010b), o que torna o meio reacional mais concentrado em X, favorecendo a degradação do furfural. Por conseguinte, uma alternativa ao uso de um sistema bifásico (aquoso-orgânico) de solventes para melhorar os rendimentos em F, poderá ser o uso da água como único solvente e concentrações baixas de X.

No trabalho de O'Neill e coautores (2009), estudou-se o efeito da temperatura na conversão da xilose em furfural, no intervalo 140 a 220 °C. Na gama de temperaturas mais baixas, 140 e 160 °C, O'Neill e coautores (2009) verificaram um baixo rendimento de furfural final, 7% (2 h) e 23% (2h), respectivamente, apresentando a xilose valores superiores em ambos os casos. Com o aumento da temperatura verificou-se que apesar do rendimento do furfural aumentar, a partir de um determinado tempo este diminuía. Esta diminuição foi atribuída à degradação do furfural em espécies sólidas, devido à oligomerização do furfural; a quantidade destas espécies aumentou com o aumento da temperatura (O'Neill *et al.*, 2009). Uma vez que à temperatura de 220 °C a degradação do furfural iniciava-se antes dos 10 min, a temperatura ótima que minimizava a formação de espécies sólidas e maximizava a formação de furfural era 200 °C, alcançando-se um rendimento de 46% (O'Neill *et al.*, 2009).

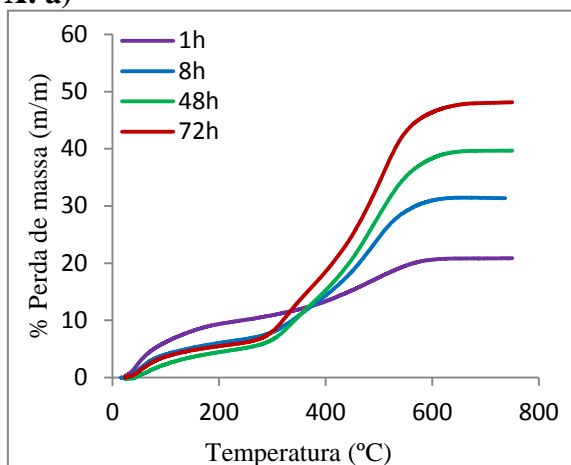
6.3 Quantificação dos subprodutos insolúveis (Análise térmica)

Os subprodutos insolúveis podem estar retidos nos poros do catalisador devido a efeitos estereoquímicos ou adsorvidos quimicamente no catalisador (coque) e/ou misturados

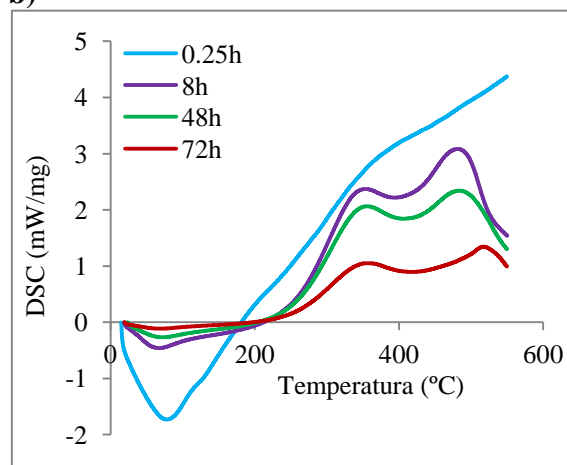
fisicamente com o catalisador ácido (huminas). A quantificação dos subprodutos insolúveis misturados com o catalisador ácido depois de cada teste catalítico foi efetuada através das análises térmicas TGA e DSC. A técnica DSC permite monitorizar os processos endotérmicos e exotérmicos que ocorrem na amostra com o aumento da temperatura. Os valores obtidos podem ser negativos (reação endotérmica) ou positivos (reação exotérmica). O processo endotérmico deve-se à dessorção da água que se encontrava adsorvida fisicamente na amostra e ocorre tipicamente a temperaturas menores que 200 °C (Figura 25). O processo exotérmico deve-se à combustão da matéria carbonácea (as análises foram feitas sob atmosfera de ar). Sabendo-se qual é o intervalo de temperaturas em que ocorre a decomposição total da matéria carbonácea (coque e/ou huminas), é possível quantificá-la através da técnica TGA que dá a perda de massa com o aumento da temperatura. A perda de massa carbonácea (Ins) ocorreu tipicamente no intervalo de temperaturas entre 200-700 °C (Figura 25). Assim, pela análise TGA calculou-se a massa de matéria carbonácea no sólido, através da diferença de massas a 700 °C e 200 °C. Os resultados das análises de TGA encontram-se expressos em percentagem de perda de massa e os de DSC, em potência por unidade de massa total de matéria carbonácea.

Na Figura 25 representam-se os resultados da análises térmicas do catalisador recuperado depois da reação da xilose, lixose e furfural, respectivamente, a diferentes tempos reacionais. Para os três substratos, verifica-se que a percentagem de perda de massa aumenta com o aumento do tempo reacional indicando que a quantidade de Ins aumenta com o tempo, obtendo-se o valor máximo de aproximadamente 40% de perda de massa para os três substratos para as 72h de reação. Através dos perfis das curvas DSC podemos estudar a estabilidade térmica dos Ins que estará relacionada com a natureza química destes compostos. Para os três substratos, os perfis das curvas DSC são semelhantes para diferentes tempos reacionais, exceto para o tempo reacional 0.25 h. Possivelmente, a natureza química dos Ins formados inicialmente (menos que 1.7 g_{Ins}/L a 0.25 h, 170 °C) é diferente da dos Ins para tempos reacionais mais longos. Por outro lado, os resultados sugerem que a natureza química dos Ins para tempos reacionais maiores é semelhante. Note-se que os perfis das curvas DSC para tempos reacionais mais longos são semelhantes para as pentoses e para o furfural, sugerindo que Ins são essencialmente formados a partir de F.

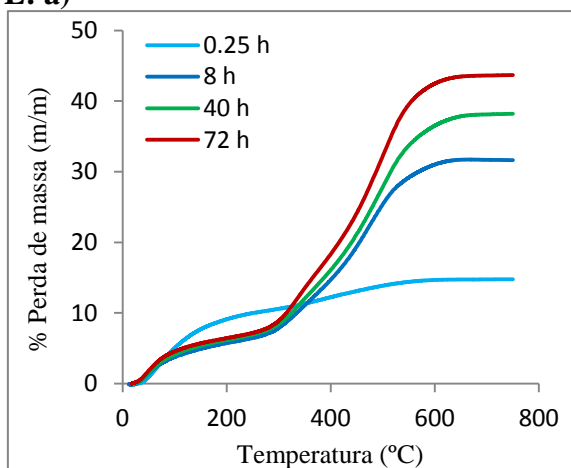
X: a)



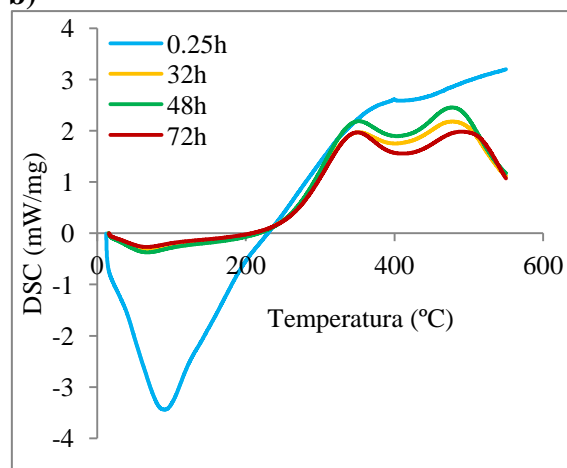
b)



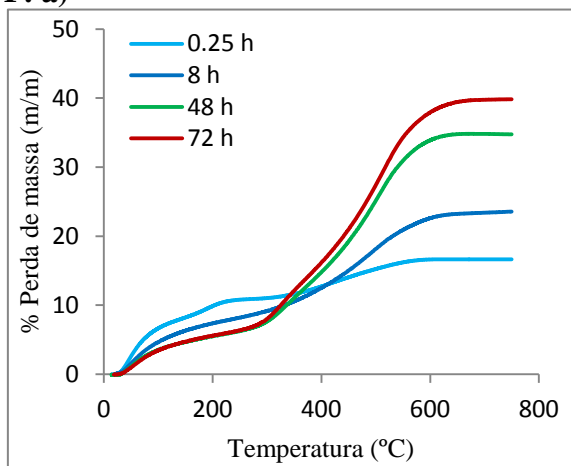
L: a)



b)



F: a)



b)

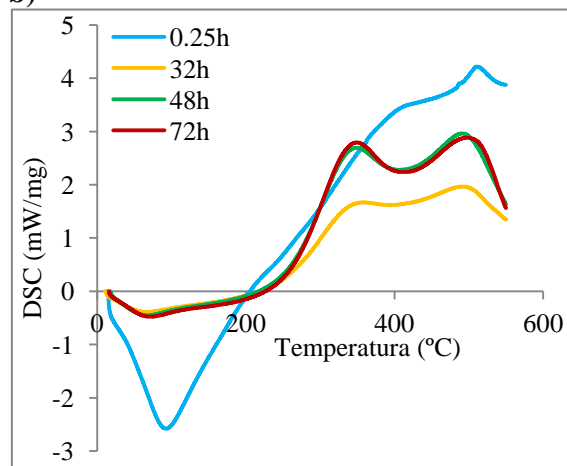


Figura 25 – a) Resultados nas análises TGA do catalisador na reação da xilose (X), lioxose (L) e furfural (F); b) Resultados das análises DSC do catalisador usado na reação da xilose (X), lioxose (L) e furfural (F), normalizada pela massa orgânica, para diferentes tempos reacionais, a 170 °C.

6.4 Modelação cinética

Na modelação cinética fizeram-se várias abordagens, nomeadamente, testaram-se os três modelos cinéticos propostos, para cada um dos substratos X, L, F, considerando tempos de reação até 10 h e até 72 h. As diferentes abordagens são identificadas de uma forma geral como “modelo M-i-St”, sendo que i corresponde ao modelo escolhido (M-1; M-2; M-3, ver Figura 16), S designa o substrato (X; L; F) e t o tempo de reação (10; 72). Por exemplo, M-1-X10, corresponde à modelação com base na proposta mecanística M-1, para o substrato xilose e para um tempo de reação de 10 h.

As estimativas iniciais dos parâmetros dos modelos (constantes cinéticas) foram obtidas por linearização das equações concentração *versus* tempo, obtidas por integração analítica das equações de balanço molar às espécies (ver Anexo A). Os valores otimizados são apresentados na Tabela 5, Tabela 6 e Tabela 7, respectivamente para os modelos M-1, M-2 e M-3. Também são apresentados os gráficos dos ajustes de cada modelo aos resultados experimentais para os diferentes substratos, para os períodos de 10 h e 72 h de reação.

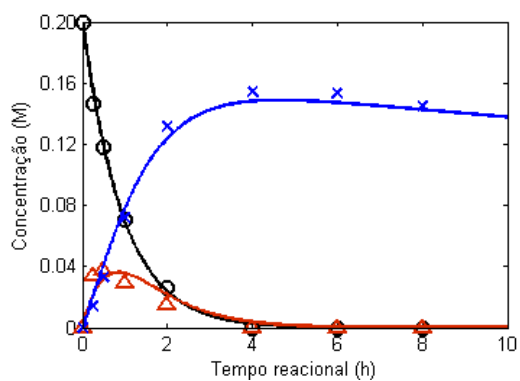
Começando por analisar os resultados para a proposta mecanística M-1, Figuras 26 a 28, verifica-se que os valores de AARD são elevados para a reação da xilose e da lioxose para um período de tempo até às 10 h, bem como para a lioxose até às 72 h, devido aos desvios consideráveis entre os pontos experimentais e os calculados, pelo que o ajuste não é bom. Quando se compara os valores de AARD para as 10 h e 72 h, verifica-se que para as 72 h o valor é inferior, pelo que apresenta melhor ajuste.

Tanto no caso de M-1-X10 como de M-1-X72, a constante k_{DF} é semelhante para os três substratos (Tabela 5). Comparando-se os resultados obtidos na reação de X para 10 h e 72 h, verifica-se que não existe consistência nos valores de k_{XF} , k_{DFX} e k_{DFL} , em que passam de ter alguma importância na reação (10 h), para praticamente tornarem-se nulos (72 h). Quando se compara as constantes cinéticas obtidas para a reação da xilose (X) e da lioxose (L), para as 72 h, existe falta de consistência nos valores uma vez que k_{DL} , na reação de X praticamente não se forma (0.002 h^{-1}) e na de L tem muito peso na evolução da reação (0.227 h^{-1}). Comportamento idêntico verifica-se para as 10 h. Por sua vez, a constante k_{DFL} , para as 10 h, apresenta uma diferença significativa entre a reação da xilose (0.938) e da lioxose (0).

Tabela 5 - Constantes cinéticas obtidas a partir da modelação cinética usando o modelo M-1 e erro associado às espécies X, L e F.

Modelo M-1						
Tempo reacional	10 horas (M-1-S10)			72 horas (M-1-S72)		
Substrato (S)	Xilose (X)	Lixose (L)	Furfural (F)	Xilose (X)	Lixose (L)	Furfural (F)
AARD_X (%)	3.563			3.823		
AARD_L (%)	29.427	11.388		9.081	11.494	
AARD_F (%)	14.098	47.261	3.460	4.077	23.297	4.860
AARD total (%)	47.088	58.649	3.460	16.981	34.791	4.860
$k_{XF} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0.398			0.012		
$k_{XL} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0.563			0.881		
$k_{LF} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	1.204	0.557		2.458	0.557	
$k_{DF} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0.018	0.014	0.025	0.020	0.015	0.010
$k_{DL} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0.000	0.224		0.002	0.227	
$k_{DFX} \text{ (L.mol}^{-1}\text{.h}^{-1}\text{)}$	0.455			0.000		
$k_{DX} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0.078			0.179		
$k_{DFL} \text{ (L.mol}^{-1}\text{.h}^{-1}\text{)}$	0.938	0.000		0.029	0.000	

a)



b)

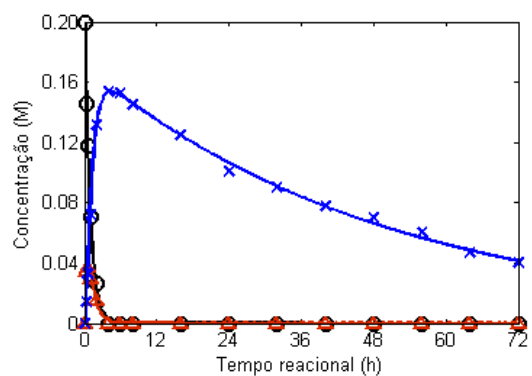


Figura 26- Evolução da concentração de X (preto, o), L (vermelho, Δ) e F (azul, ×) na reação da xilose para tempos de reação até 10 e 72 horas (M-1) (pontos=resultados experimentais; curvas= modelo cinético).

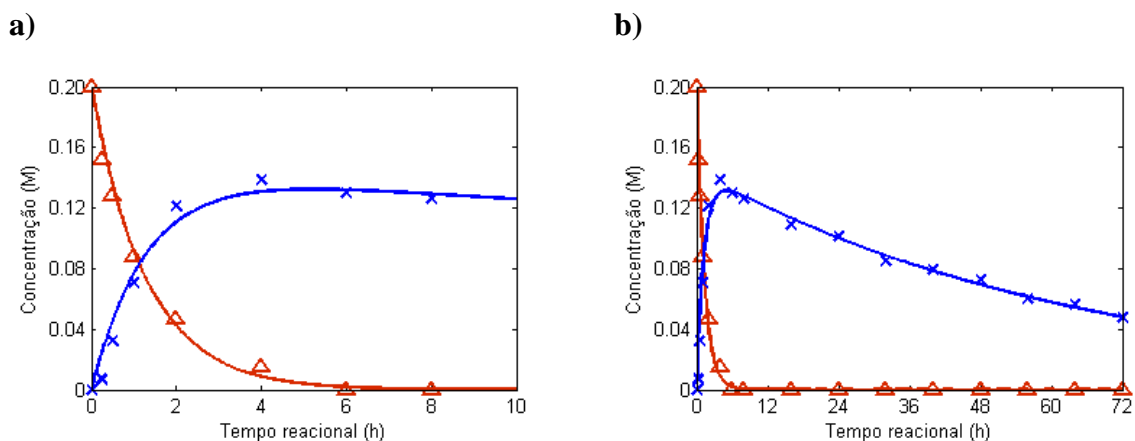


Figura 27 - Evolução da concentração de L (vermelho, Δ) e F (azul, \times) na reação da lixose para tempos de reação até 10 e 72 horas (M-1) (pontos=resultados experimentais; curvas= modelo cinético).

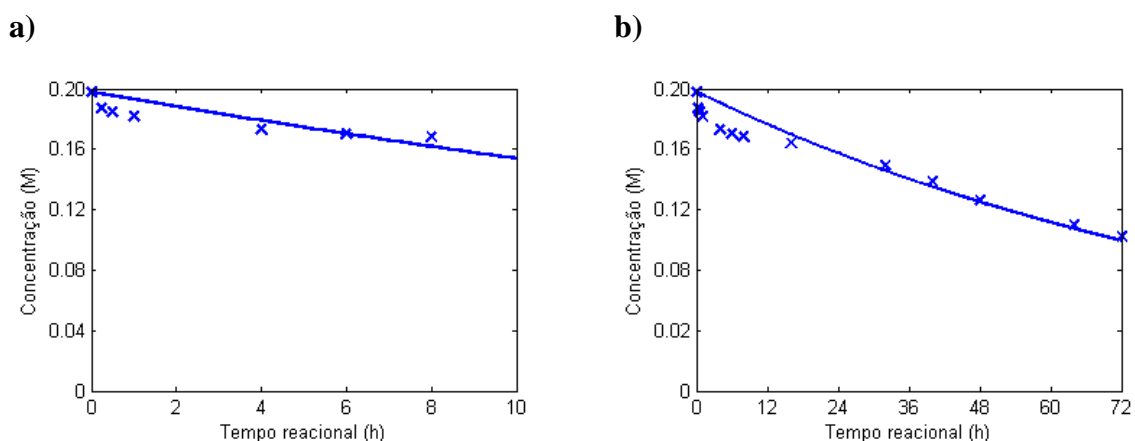


Figura 28 - Evolução da concentração de F (azul, \times) na reação de furfural para tempos de reação até 10 e 72 horas (M-1) (pontos=resultados experimentais; curvas= modelo cinético).

Analisando agora os resultados obtidos para a proposta mecanística M-2, Figuras 29 e 30, e os valores das constantes cinéticas apresentados na Tabela 6 verifica-se um bom ajuste aos dados experimentais, com um pequeno desvio no caso de M-2-X10. De referir que os resultados da modelação usando os modelos M-i-Ft são os mesmos para $i=M-1$, M-2, M-3. O valor de AARD total de M-2-X72 quando comparado com o de M-2-X10 é inferior, logo apresenta menor desvio aos pontos experimentais, pelo que se pode considerar que os valores para M-2-X72 descrevem melhor a evolução da reação. No caso de M-2-L10 e M-2-L72, os valores são idênticos. Comparando os AARD totais para o modelo M-1 e M-2, verifica-se que o modelo M-2 se ajusta melhor uma vez que o desvio aos pontos experimentais é menor.

Analisando-se os valores obtidos para as constantes cinéticas verifica-se que o valor de k_{DF} é comparável para os três substratos. No caso de M-2-X10 e M-2-X72, observa-se que todas as constantes apresentam valores idênticos, com a exceção do k_{IF} . Quando se compara os valores de M-2-L10 e M-2-L72, verifica-se uma ligeira diferença no valor de k_{DFI} , apresentando as restantes constantes valores próximos. Quando se compara os valores obtidos em M-2-X72 e M-2-L72, verifica-se algumas diferenças nos valores das constantes k_{IF} , k_{LI} e k_{DFI} , no entanto encontram-se na mesma ordem de grandeza. Nas abordagens M-2-X10 e M-2-L10, constata-se que os valores são próximos entre si, exceto no caso de k_{LI} .

Tabela 6 - Constantes cinéticas obtidas a partir da modelação cinética usando o modelo M-2 e erro associado às espécies X, L e F.

Modelo M-2						
Tempo reacional	10 horas (M-2-S10)			72 horas (M-2-S72)		
Substrato (S)	Xilose (X)	Lixose (L)	Furfural (F)	Xilose (X)	Lixose (L)	Furfural (F)
AARD_X	10.169			3.591		
AARD_L	10.421	12.947		9.314	14.486	
AARD_F	15.586	8.804	3.460	4.603	8.440	4.860
AARD total	36.176	21.751	3.460	17.508	22.926	4.860
$k_{XI} (h^{-1})$	0.257			0.102		
$k_{XL} (h^{-1})$	0.894			0.923		
$k_{LI} (h^{-1})$	2.053	0.719		2.271	0.623	
$k_{DF} (h^{-1})$	0.026	0.044	0.025	0.020	0.016	0.010
$k_{DL} (h^{-1})$	0.215	0.105		0.348	0.225	
$k_{IF} (h^{-1})$	3.222	3.279		16.413	5.059	
$k_{DX} (h^{-1})$	0.037			0.043		
$k_{DFI} (L.mol^{-1}.h^{-1})$	0.768	1.215		1.902	0.407	

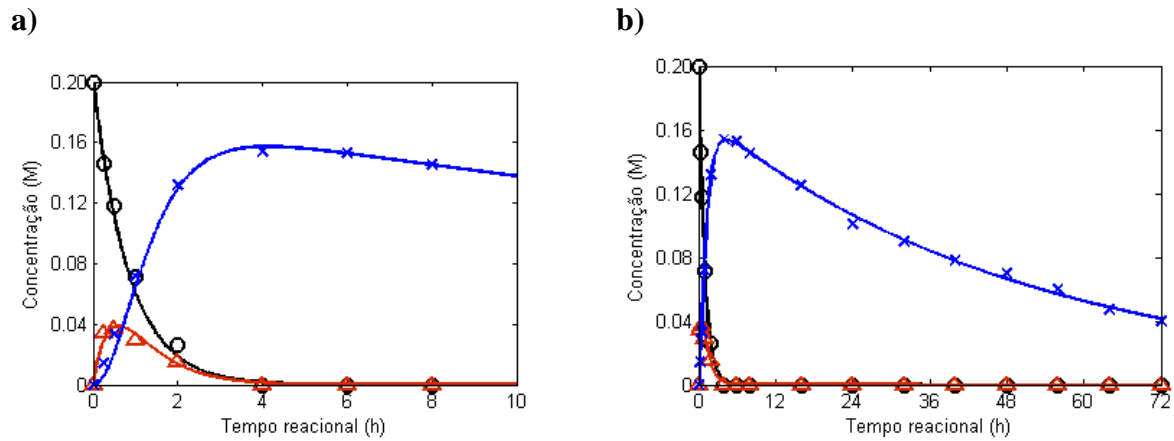


Figura 29 - Evolução da concentração de X (preto, o), L (vermelho, Δ) e F (azul, \times) na reação da xilose para tempos de reação até 10 e 72 horas (M-2) (pontos=resultados experimentais; curvas= modelo cinético).

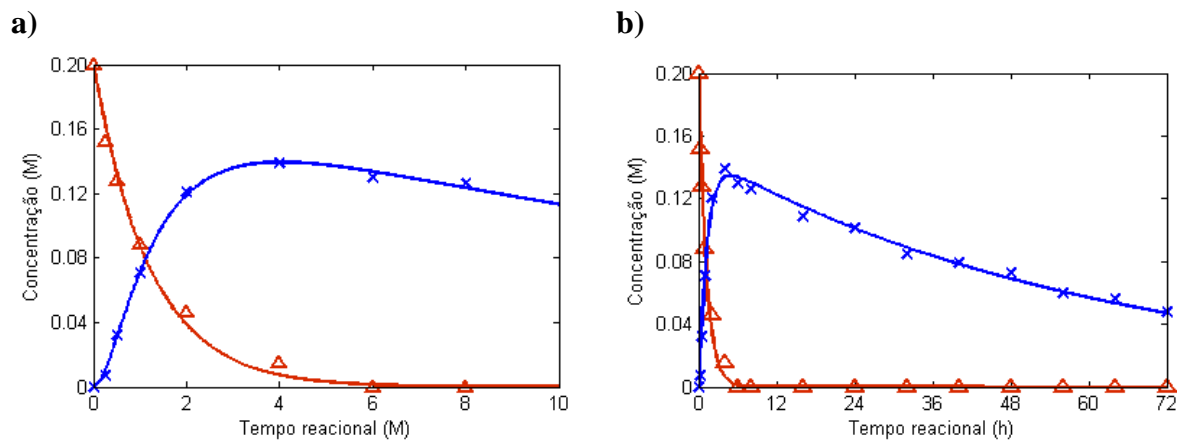


Figura 30 - Evolução da concentração de L (vermelho, Δ) e F (azul, \times) na reação da lixose para tempos de reação até 10 e 72 horas (M-2) (pontos=resultados experimentais; curvas= modelo cinético).

Analisando os resultados obtidos para a proposta mecanística M-3, Figuras 31 e 32, e os valores das constantes cinéticas apresentadas na Tabela 7, verifica-se um bom ajuste das curvas aos dados experimentais. Os valores de AARD são muito semelhantes entre si, independentemente do substrato e do tempo reacional.

Analisando-se os resultados obtidos para as constantes cinéticas, constata-se que também neste modelo a constante k_{DF} é semelhante para os três substratos. Comparando-se os valores das constantes cinéticas da reação de X para 10 e 72 h, constata-se uma ligeira alteração nos valores de k_{IF} e k_{DFI} , no entanto não é muito significativa. Da análise aos valores das constantes cinéticas da reação de L para 10 horas e 72 horas, verifica-se que os

valores são consistentes entre eles, exceto no caso de k_{DFI} . Comparando-se os valores para as reações de X e L para as 72 h, verifica-se que a constante k_{DL} altera-se de um valor baixo (reação de X), para um valor bastante superior (reação de L). A constante k_{DFL} tem comportamento inverso, uma vez que passa de um valor alto (reação de X) para um valor baixo. Para as 10 h, as constantes cinéticas para X e para L, apresentam valores semelhantes exceto no caso de k_{DFL} .

O modelo M-3 é o que apresenta valores de AARD totais no geral mais baixos e mais próximos entre si, do que qualquer um dos modelos apresentados anteriormente e como tal apresenta melhor ajuste aos pontos experimentais, pelo que se considera o modelo M-3 o que melhor descreve os pontos experimentais e portanto a reação da xilose em furfural.

Tabela 7 - Constantes cinéticas obtidas a partir da modelação cinética usando o modelo M-3 e erro associado às espécies X, L e F.

Modelo M-3						
Tempo reacional	10 horas (M-3-S10)			72 horas (M-3-S72)		
Substrato (S)	Xilose (X)	Lixose (L)	Furfural (F)	Xilose (X)	Lixose (L)	Furfural (F)
AARD_X	3.623			3.4991		
AARD_L	10.430	13.115		10.0959	14.979	
AARD_F	8.084	8.496	3.460	4.9268	8.088	4.860
AARD total	22.137	21.611	3.460	18.5218	23.067	4.860
$k_{XI} (h^{-1})$	0.170			0.117		
$k_{XL} (h^{-1})$	0.875			0.866		
$k_{LI} (h^{-1})$	2.315	0.744		2.331	0.636	
$k_{DF} (h^{-1})$	0.018	0.043	0.025	0.020	0.016	0.010
$k_{DL} (h^{-1})$	0.044	0.078		0.014	0.201	
$k_{IF} (h^{-1})$	8.065	3.071		13.177	4.798	
$k_{DX} (h^{-1})$	0.023			0.083		
$k_{DFI} (L.mol^{-1}.h^{-1})$	2.398	1.723		0.664	0.234	
$k_{DFX} (L.mol^{-1}.h^{-1})$	0.004			0.000		
$k_{DFL} (L.mol^{-1}.h^{-1})$	1.776	0.051		1.510	0.234	

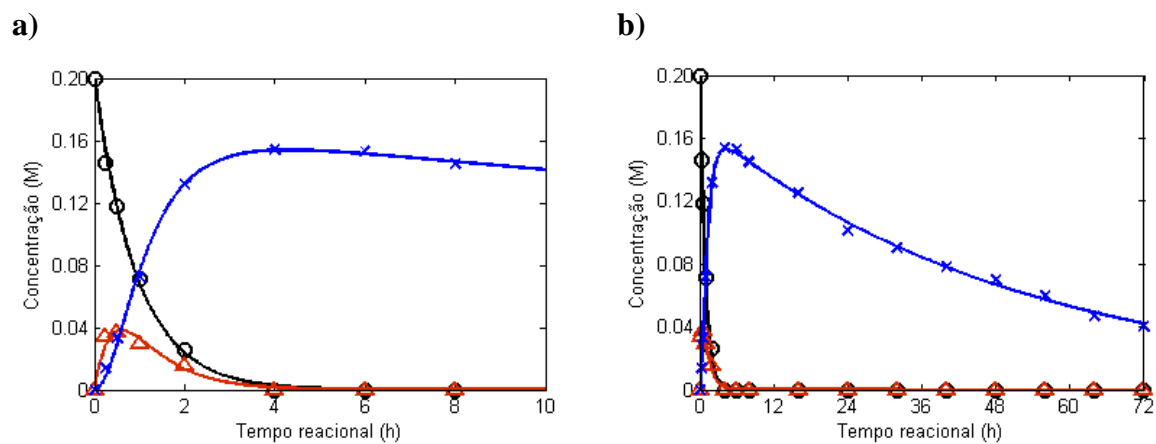


Figura 31 - Evolução da concentração de X (preto, o), L (vermelho, Δ) e F (azul, \times) na reação da xilose para tempos de reação até 10 e 72 horas (M-3) (pontos=resultados experimentais; curvas= modelo cinético).

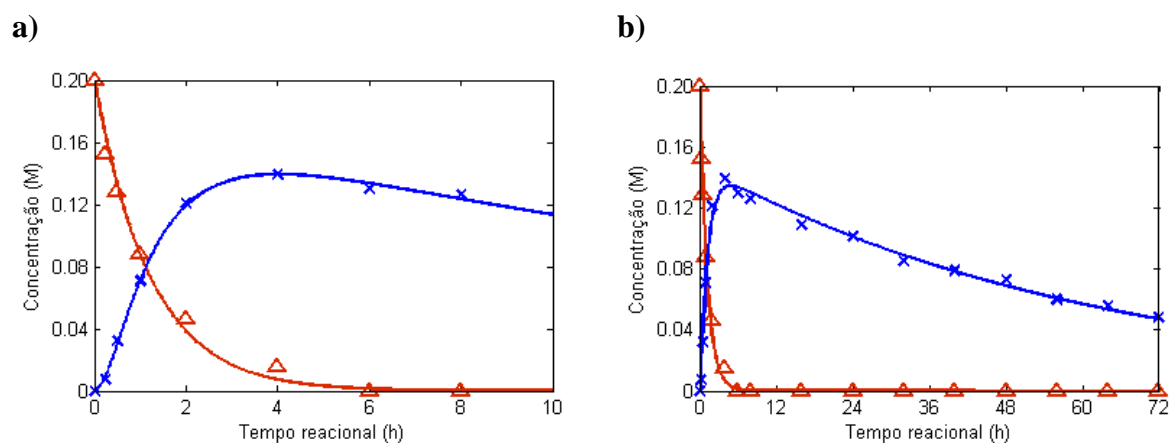


Figura 32 - Evolução da concentração de L (vermelho, Δ) e F (azul, \times) na reação da lixose para tempos de reação até 10 e 72 horas (M-3) (pontos=resultados experimentais; curvas= modelo cinético).

7 Sinopse global e perspectivas de trabalho futuro

A conversão da biomassa em vários produtos químicos e biocombustíveis tem vindo a ter um crescente interesse na indústria e na comunidade académica. A conversão de carboidratos (a principal componente da biomassa vegetal) em aldeídos furânicos é uma das vias mais importantes de valorização química da biomassa. Em particular, a hidrólise ácida de pentosanas em pentoses e a consecutiva desidratação ácida de pentoses (D-xilose é a mais abundante componente das hemiceluloses da biomassa vegetal) em furfural, é realizada à escala industrial desde o início do século passado utilizando resíduos agrícolas como matéria-prima. O ácido sulfúrico é o catalisador mais utilizado nesses processos industriais, tratando-se de um catalisador homogéneo, tóxico, corrosivo e de difícil manuseamento, bem como de difícil recuperação e separação da mistura reacional. Têm sido feitos esforços no sentido de desenvolver processos catalíticos alternativos à base de catalisadores heterogéneos com bons desempenhos em termos de atividade catalítica, seletividade e estabilidade. A literatura sobre este tema incide essencialmente no desenvolvimento de materiais e na influência das propriedades catalíticas na reação da D-xilose (X) em furfural (F). Desses trabalhos publicados pouquíssimos são aqueles que apresentam estudos sobre o mecanismo reacional e modelação cinética. Estes tipos de estudos têm sido essencialmente realizados para sistemas catalíticos homogéneos. Existe alguma controvérsia sobre o mecanismo de degradação do furfural durante a reação da D-xilose.

No presente trabalho estudou-se a reação da X na presença do zeólito beta nanocristalino, na forma ácida, usando água como o único solvente, com o objetivo principal de aprofundar o conhecimento sobre os mecanismos da desidratação da X em F e reações secundárias que ocorrem na presença de um catalisador heterogéneo ácido, em reator descontínuo a operar em condições isotérmicas. As escolhas das propriedades do catalisador (nanocristalino no sentido de ter uma elevada razão de área específica externa para volume microporoso) e das condições reacionais ótimas (velocidade de agitação: 1000 rpm) foram feitas no sentido de se realizar o processo em regime cinético (e não difusional). De referir que dos diversos tipos de catalisadores investigados anteriormente,

os aluminossilicatos cristalinos, micro/mesoporosos são bastante promissores apresentando boa estabilidade catalítica nas condições reacionais típicas (água como solvente, 160-180 °C) e as suas propriedades ácidas e texturais podem ser modificadas com vista a otimizar os rendimentos em F.

Com base numa revisão bibliográfica (capítulo 2) propuseram-se três modelos cinéticos pseudo-homogéneos para as reações envolvidas na conversão da X catalisada pelo zeólito beta (capítulo 3). Os três modelos consideram a formação de D-lixose (L), F e subprodutos através de reações uni- ou bimoleculares irreversíveis, diferindo entre si nos seguintes pressupostos: i) inexistência (modelo M1) ou existência de uma espécie intermediária (M2 e M3), ii) a decomposição do F ocorre por reações de condensação com a espécie intermediária (M2 e M3) ou com a X e a L (M1 e M3).

Os modelos foram testados com base nos resultados experimentais de conversão da D-xilose, D-lixose (possível intermediário) e furfural em solução aquosa, a 1000 rpm e 170 °C, usando nanocristais de zeólito beta (BEA) como catalisador heterogéneo (capítulo 2). As reações foram seguidas por análise da fase líquida (HPLC) e do catalisador “usado” (TGA e DSC) para quantificação de subprodutos insolúveis. O tempo total da reação foi 72 h com vista a estudar a cinética de degradação de F durante a reação das pentoses (fase 1) e depois de 100% conversão das pentoses (fase 2). De realçar que na fase 2 não podem ocorrer reações entre X e F.

A reação da D-xilose deu 77% rendimento em furfural a 100% conversão ao fim de 4 h, a 170 °C. Na ausência de catalisador obteve-se 4% rendimento em F às 4 h, em condições reacionais semelhantes. Resultados catalíticos semelhantes foram obtidos quando o reagente era a L. Esta pentose pode ser um intermediário na conversão da X em F. Na presença do catalisador BEA, a reação do F foi mais rápida do que na ausência de catalisador. A quantidade de subprodutos insolúveis (Ins) na fase 2 do sistema reacional das pentoses foi semelhante à observada para F como substrato para um intervalo de tempo equivalente. O catalisador BEA promoveu simultaneamente a reação da X em F e a degradação do último, sendo a primeira mais rápida que a segunda. Para as condições testadas, o modelo mais adequado é o M3 que contempla a degradação de F por reação com X e com intermediários da conversão de X em F.

A identificação dos subprodutos da reação é importante para conhecer as reações secundárias envolvidas e entender melhor o mecanismo global da reação das pentoses em F. Dada a complexidade do sistema reacional (formam-se subprodutos solúveis e outros insolúveis que se podem misturar com o catalisador sólido) será importante a complementaridade de diferentes técnicas de análise e caracterização para efetuar esses estudos. Por outro lado, é importante investigar a desativação catalítica e os fatores responsáveis por ela, desenvolvendo modelos cinéticos que contemplem esses efeitos na cinética global da reação.

8 Bibliografia

Ahmad, T.; Kenne, L.; Olsson, K.; Theander, O. - (1995), *The formation of 2-furaldehyde and formic-acid from pentoses in slightly acidic deuterium-oxide studied by H-1-NMR spectroscopy*. Carbohydrate Research. Vol. 276, n.º 2, p. 309-320.

Antal, M. J.; Leesomboon, T.; Mok, W. S.; Richards, G. N. - (1991), *Kinetic studies of the reactions of ketoses and aldoses in water at high-temperature .3. Mechanism of formation of 2-furaldehyde from D-xylose*. Carbohydrate Research. Vol. 217, p. 71-85.

Antunes, M. M.; Lima, S.; Fernandes, A.; Pillinger, M.; Ribeiro, M. F.; Valente, A. A. - (2012), *Aqueous-phase dehydration of xylose to furfural in the presence of MCM-22 and ITQ-2 solid acid catalysts*. Applied Catalysis A: General. n.º 0.

Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S. - (2011), *Converting carbohydrates to bulk chemicals and fine chemicals over heterogeneous catalysts*. Green Chemistry. Vol. 13, n.º 3, p. 520-540.

Dautzenberg, G.; Gerhardt, M.; Kamm, B. - (2011), *Bio based fuels and fuel additives from lignocellulose feedstock via the production of levulinic acid and furfural*. Holzforschung. Vol. 65, n.º 4, p. 439-451.

Dias, A. S.; Pillinger, M.; Valente, A. A. - (2005a), *Dehydration of xylose into furfural over micro-mesoporous sulfonic acid catalysts*. Journal of Catalysis. Vol. 229, n.º 2, p. 414-423.

Dias, A. S.; Pillinger, M.; Valente, A. A. - (2005b), *Liquid phase dehydration Of D-xylose in the presence of Keggin-type heteropolyacids*. Applied Catalysis A: General. Vol. 285, n.º 1-2, p. 126-131.

Dias, A. S.; Pillinger, M.; Valente, A. A. - (2006), *Mesoporous silica-supported 12-tungstophosphoric acid catalysts for the liquid phase dehydration of D-xylose*. Microporous and Mesoporous Materials. Vol. 94, n.º 1-3, p. 214-225.

Dias, A. S.; Lima, S.; Pillinger, M.; Valente, A. A. - (2007), *Modified versions of sulfated zirconia as catalysts for the conversion of xylose to furfural*. Catalysis Letters. Vol. 114, n.º 3-4, p. 151-160.

Dias, A. S.; Lima, S.; Pillinger, M.; Valente, A. A. - (2010), *Furfural and Furfural-Based Industrial Chemicals*. In: Ideas in Chemistry and Molecular Sciences. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. ISBN 9783527630554, p. 165-186.

Dunlop, A. P. - (1948), *Furfural formation and behavior*. Industrial and Engineering Chemistry. Vol. 40, p. 204-209.

Figueiredo, J. L.; Ribeiro, F. R. - *Catálise Heterogénea*. In: Lisboa: FUNDAÇÃO CALOUSTE GULBENKIAN, 2007. ISBN 978-972-31-1204-7,

Huber, G. W.; Weingarten, R.; Cho, J.; Conner, W. C., Jr. - (2010), *Kinetics of furfural production by dehydration of xylose in a biphasic reactor with microwave heating*. Green Chemistry. Vol. 12, n.º 8, p. 1423-1429.

Huber, G. W.; Weingarten, R.; Tompsett, G. A.; Conner, W. C., Jr. - (2011), *Design of solid acid catalysts for aqueous-phase dehydration of carbohydrates: The role of Lewis and Bronsted acid sites*. Journal of Catalysis. Vol. 279, n.º 1, p. 174-182.

Invista - (2012), *Tetrahidofurano*. Disponível em URL:<http://www.invista.com/por/spandex/thf.html>. Consult. a 26 de Junho 2012

IZA - (2008), *BEA*. Structure Commission of the International Zeolite Association. Disponível em URL:http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_fw.xsl?-db=Atlas_main&-lay=fw&-max=25&STC=BEA&-find. Consult. a 31 de maio 2012

Jing, Q.; Lue, X. - (2007), *Kinetics of non-catalyzed decomposition of D-xylose in high temperature liquid water*. Chinese Journal of Chemical Engineering. Vol. 15, n.º 5, p. 666-669.

Kamm, B.; Kamm, M.; Schmidt, M.; Hirth, T.; Schulze, M. - (2008), *Lignocellulose-based Chemical Products and Product Family Trees*. In: Biorefineries-Industrial Processes and Products. Wiley-VCH Verlag GmbH. ISBN 9783527619849, p. 97-149.

Kim, S. B.; You, S. J.; Kim, Y. T.; Lee, S.; Lee, H.; Park, K.; Park, E. D. - (2011), *Dehydration of D-xylose into furfural over H-zeolites*. Korean Journal of Chemical Engineering. Vol. 28, n.º 3, p. 710-716.

Lam, E.; Majid, E.; Leung, A. C. W.; Chong, J. H.; Mahmoud, K. A.; Luong, J. H. T. - (2011), *Synthesis of Furfural from Xylose by Heterogeneous and Reusable Nafion Catalysts*. Chemsuschem. Vol. 4, n.º 4, p. 535-541.

Lima, S.; Pillinger, M.; Valente, A. A. - (2008), *Dehydration of D-xylose into furfural catalysed by solid acids derived from the layered zeolite Nu-6(1)*. Catalysis Communications. Vol. 9, n.º 11-12, p. 2144-2148.

Lima, S.; Antunes, M. M.; Fernandes, A.; Pillinger, M.; Ribeiro, M. F.; Valente, A. A. - (2010a), *Acid-Catalysed Conversion of Saccharides into Furanic Aldehydes in the Presence of Three-Dimensional Mesoporous Al-TUD-1*. *Molecules*. Vol. 15, n.º 6, p. 3863-3877.

Lima, S.; Antunes, M. M.; Fernandes, A.; Pillinger, M.; Ribeiro, M. F.; Valente, A. A. - (2010b), *Catalytic cyclodehydration of xylose to furfural in the presence of zeolite H-Beta and a micro/mesoporous Beta/TUD-1 composite material*. *Applied Catalysis A: General*. Vol. 388, n.º 1-2, p. 141-148.

Lima, S.; Fernandes, A.; Antunes, M. M.; Pillinger, M.; Ribeiro, F.; Valente, A. A. - (2010c), *Dehydration of Xylose into Furfural in the Presence of Crystalline Microporous Silicoaluminophosphates*. *Catalysis Letters*. Vol. 135, n.º 1-2, p. 41-47.

Malveda, M.; Kälín, T.; Yokose, K. - (2011), *Furfural*. Disponível em URL: <http://chemical.ihs.com/CEH/Public/Reports/660.5000/>. Consult. a 4 Janeiro 2012

Mamman, A. S.; Lee, J. M.; Kim, Y. C.; Hwang, I. T.; Park, N. J.; Hwang, Y. K.; Chang, J. S.; Hwang, J. S. - (2008), *Furfural: Hemicellulose/xylose-derived biochemical*. *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr*. Vol. 2, n.º 5, p. 438-454.

Marcotullio, G.; De Jong, W. - (2010), *Chloride ions enhance furfural formation from D-xylose in dilute aqueous acidic solutions*. *Green Chemistry*. Vol. 12, n.º 10, p. 1739-1746.

Maruyama, S. A. - (2010), *'Benzoatos Lamelares Como Catalisadores Heterogêneos Para A Produção de Benzoato de Metila'*. Curitiba: Universidade Federal do Paraná.

McCusker, L. B.; Liebau, F.; Engelhardt, G. - (2001), *Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts*. *Pure and Applied Chemistry*. Vol. 73, p. 381-394.

O'Neill, R.; Ahmad, M. N.; Vanoye, L.; Aiouache, F. - (2009), *Kinetics of Aqueous Phase Dehydration of Xylose into Furfural Catalyzed by ZSM-5 Zeolite*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol. 48, n.º 9, p. 4300-4306.

Oefner, P. J.; Lanziner, A. H.; Bonn, G.; Bobleter, O. - (1992), *Quantitative studies on furfural and organic-acid formation during hydrothermal, acidic and alkaline-degradation of deuterium-xylose*. *Monatshefte Fur Chemie*. Vol. 123, n.º 6-7, p. 547-556.

Puke, M.; Vedernikovs, N. - (2010), *Changes in the Birch Wood Lignocellulose Composition in the Pretreatment Process*. *Scientific Journal of Riga Technical University, Material Science and Applied Chemistry*. Vol. 22.

Shi, X.; Wu, Y.; Li, P.; Yi, H.; Yang, M.; Wang, G. - (2011a), *Catalytic conversion of xylose to furfural over the solid acid SO₄(2-)/ZrO₂-Al₂O₃/SBA-15 catalysts*. Carbohydrate Research. Vol. 346, n.º 4, p. 480-487.

Shi, X.; Wu, Y.; Yi, H.; Rui, G.; Li, P.; Yang, M.; Wang, G. - (2011b), *Selective Preparation of Furfural from Xylose over Sulfonic Acid Functionalized Mesoporous Sba-15 Materials*. Energies. Vol. 4, n.º 4, p. 669-684.

Sjöman, E.; Mänttari, M.; Nyström, M.; Koivikko, H.; Heikkilä, H. - (2007), *Separation of xylose from glucose by nanofiltration from concentrated monosaccharide solutions*. Journal of Membrane Science. Vol. 292, n.º 1-2, p. 106-115.

Smuk, J. M.; Zoch, L. L. - (1965), *Rate of D-xylose decomposition in sulfuric acid-sodium 2,4-dimethylbenzenesulfonate water solutions*. U. S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory.

Valente, A. A.; Dias, A. S.; Lima, S.; Brandão, P.; Pillinger, M.; Plácido, H.; Rocha, J. - (2006), *Catalytic performance of microporous Nb and mesoporous Nb or Al silicates in the dehydration of D-xylose to furfural*. Perspectiva de la investigación sobre materiales en España en el siglo XXI / IX Congreso Nacional de Materiales. Vol. II, p. 1203-1206.

Werpy, T.; Petersen, G. - (2004), *Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I -- Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*. DOE/GO-102004-1992; TRN: US200427%671.

Win, D. T. - (2005), *Furfural - Gold from Garbage*. AU Journal of Technology. Vol. 8, n.º 4, p. 185-190.

Zeitsch, K. J. - *Sugar Series*. In: The chemistry and technology of furfural and its many by-products. The Netherlands: ELSEVIER SCIENCE B.V., 2000.

Anexo A-Estimativas dos valores de k_i para a modelação cinética

Com base na Figura 17, podemos constatar que o tempo de aquecimento da mistura reacional é de aproximadamente 5 min, até atingir uma temperatura constante de 170 °C. Para as estimativas iniciais das constantes cinéticas nos estudos de modelação, efetuou-se a correção do tempo zero para 15 min. Na modelação cinética considera-se que o reator opera em condições operatórias isotérmicas.

Considerando-se que a velocidade global de reação (r_i) da espécie i é de primeira ordem, esta pode ser descrita pela equação 23, em que k_i é a constante cinética.

$$r_i = -k_i C_i \quad (23)$$

Assim, considerando-se que para o instante inicial $t_0=0$ a concentração inicial é C_{i0} e integrando a equação (2) entre t_0 e t , obtém-se a equação 24 que dá a evolução da concentração de i dentro do reator em função do tempo.

$$C_i = C_{i0} e^{-k_i t} \quad (24)$$

Na reação da xilose com o catalisador BEA é possível determinar várias constantes cinéticas, utilizando-se para isso a equação 24 (Figura A-1). O ajuste efetuado permite-nos obter uma estimativa do somatório das constantes cinéticas relativas à xilose, sendo o seu valor de 0.977 h^{-1} (Tabela A-1). O decaimento da concentração da xilose com o tempo está demonstrada na Figura A-2, obtendo-se o valor de 0.595 h^{-1} para o somatório das constantes.

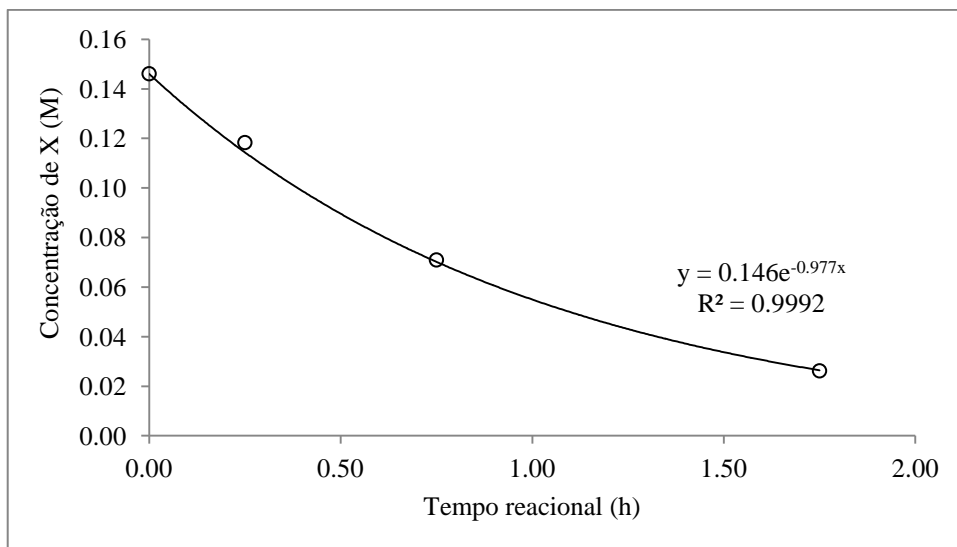


Figura A-1 - Concentração molar da xilose (o) como substrato com o tempo zero corrigido (pontos= resultados experimentais; curva= ajuste da equação 24 aos resultados experimentais).

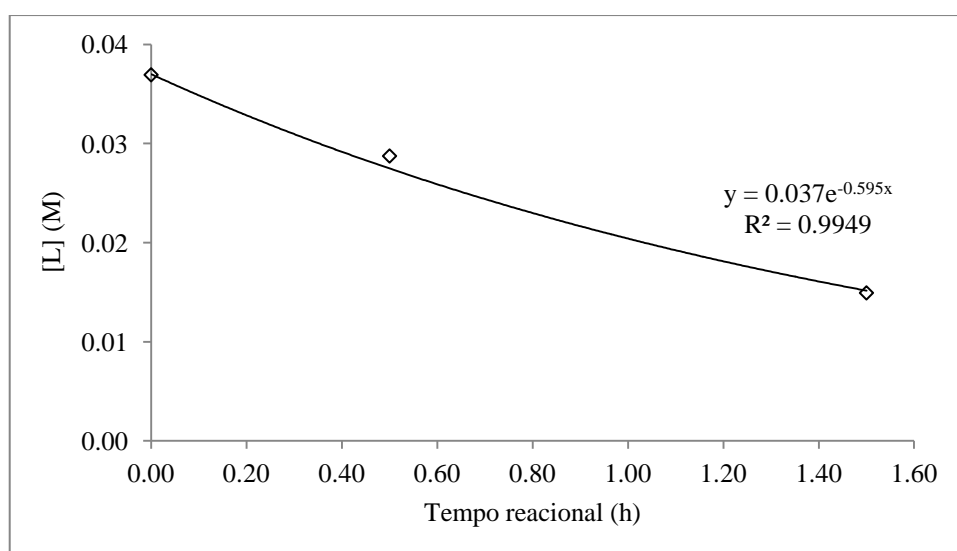


Figura A-2 - Concentração molar da lixose (Δ), em função do tempo reacional corrigido para a reação da xilose (pontos= resultados experimentais; curva= ajuste da equação 24 aos resultados experimentais).

A reação da xilose permite-nos ainda retirar mais um somatório de constantes. Este valor é referente às constantes cinéticas das reações do furfural. Este valor é obtido considerando como tempo inicial, o momento a partir do qual já não se encontra xilose na mistura reacional e é igual a 0.019 h^{-1} (Tabela A-1).

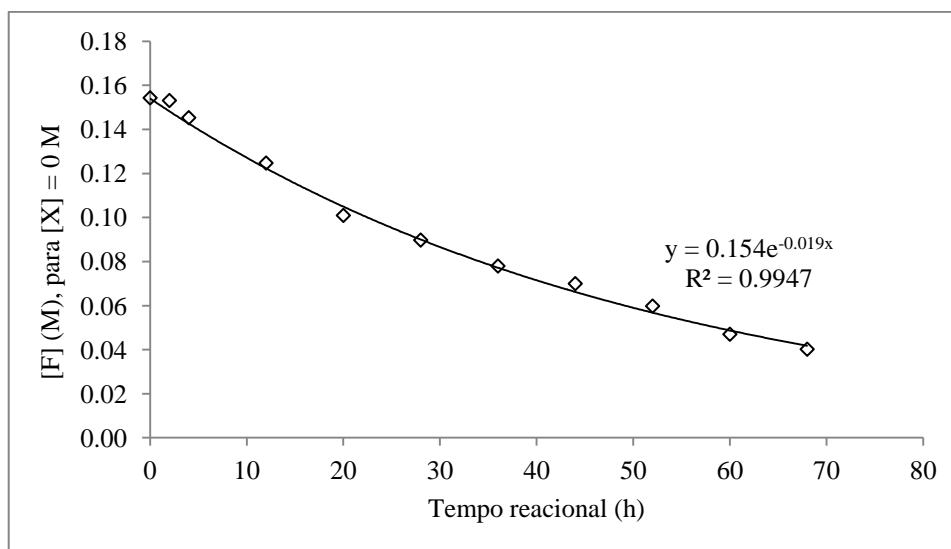


Figura A-3 - Concentração molar do furfural (\times), em função do tempo reacional corrigido para a reação da xilose (pontos= resultados experimentais; curva= ajuste da equação 24 aos resultados experimentais).

Na reação da xilose na presença do catalisador BEA é possível determinar duas constantes cinéticas, utilizando-se para isso a equação 24 (Figura A-4). O ajuste efetuado permite-nos obter uma estimativa do somatório das constantes cinéticas relativas à xilose, sendo o seu valor de 0.628 h^{-1} (Tabela A-1). A outra constante cinética que é possível obter é relativa ao furfural. Para a determinação desta constante, considera-se como tempo inicial o instante em que não se encontra xilose na mistura reacional, sendo o valor da constante cinética de 0.015 h^{-1} (Tabela A-1).

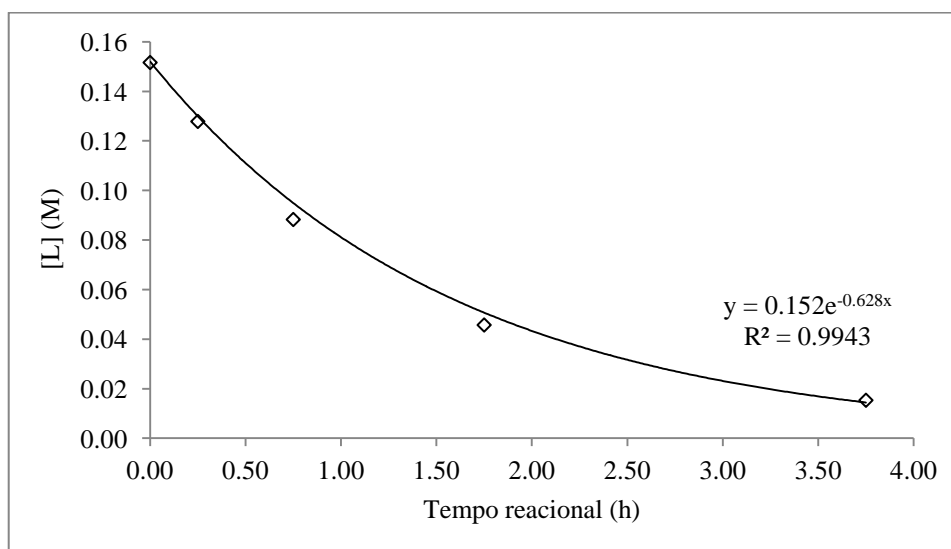


Figura A-4 - Concentração molar da xilose (Δ) como substrato com o tempo zero corrigido (pontos= resultados experimentais; curva= ajuste da equação 24 aos resultados experimentais).

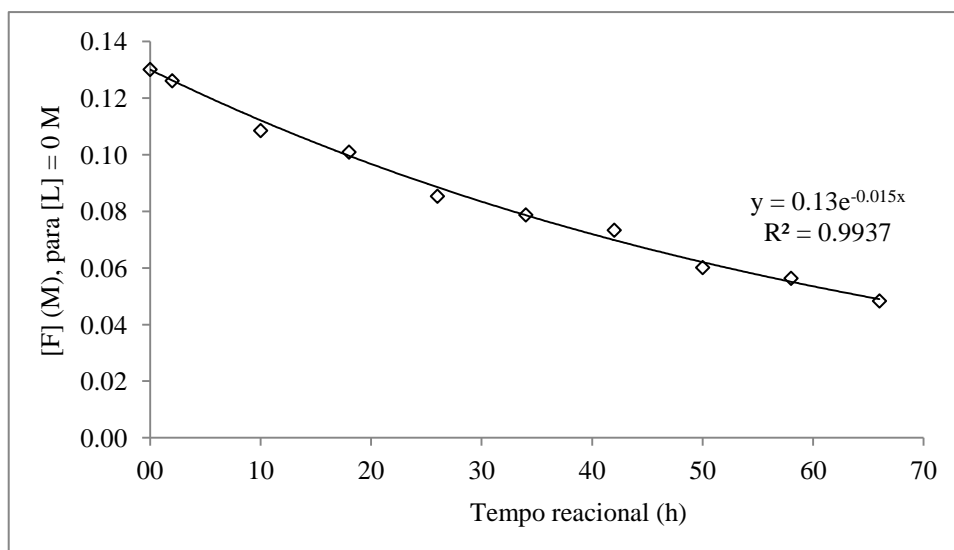


Figura A-5 - Concentração molar do furfural (x), em função do tempo reacional corrigido para a reação da lixose (pontos= resultados experimentais; curva= ajuste da equação 24 aos resultados experimentais).

Considerando-se a reação do furfural na presença do catalisador BEA como uma reação de pseudo primeira ordem, é possível determinar a constante cinética de decomposição do furfural, utilizando-se para isso a equação 24, que neste caso deu $k_{DF} = 0.008 \text{ h}^{-1}$ (Tabela 1a A-1).

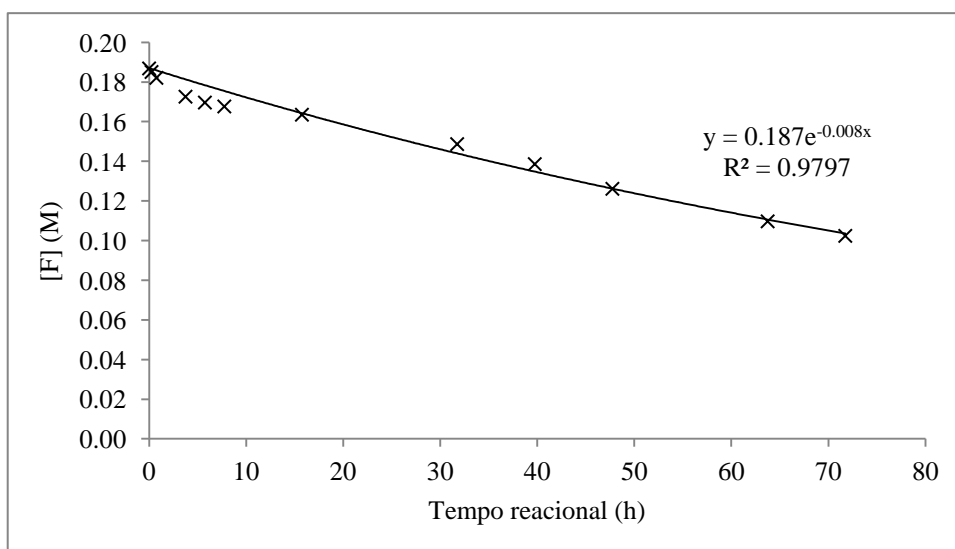


Figura A-6 - Concentração molar do furfural (x) em função do tempo reacional para determinação da constante cinética (com o tempo zero corrigido).

Resume-se na Tabela A-1 os valores estimados das constantes cinéticas obtidas para os modelos propostos M-1 e M-2, considerando-se reações pseudo-homogéneas e baseado no ajuste da equação 24 aos pontos experimentais para os substratos X, L e F. Consideram-se para ambas as propostas as seguintes hipóteses: (1) a conversão de L em X é desprezável nas condições catalíticas utilizadas; (2) as vias das reações de X e L são semelhantes em cada proposta mecanística; (3) as reações de X, L e F são de primeira ordem em relação ao respectivo reagente e de ordem zero em relação a outros possíveis reagentes. No caso do modelo M-2 a constante cinética $k_{DFI}-k_{IF}$, foi calculada com base nos valores determinados pelos ajustes. A constante $k_{DFI}-k_{IF}$ foi calculada através da diferença entre o valor de $k_{DFI}+k_{DF}-k_{IF}$ (determinado na reação da xilose) e o valor de k_{DF} (determinado na reação do furfural). Na análise à Tabela A-1, para o modelo M-1, constata-se que o valor das constantes cinéticas $k_{DL}+k_{LF}+k_{DFL}-k_{XL}$ na reação da xilose e das $k_{DL}+k_{LF}+k_{FL}$ na reação da xilose, são semelhantes, respectivamente, 0.595 h^{-1} e 0.628 h^{-1} . A semelhança destes valores sugere que a xilose segue as mesmas vias reacionais, funcionando como produto da reação da xilose ou como reagente. O valor de k_{DF} na reação do furfural (0.008 h^{-1}), quando comparado com os valores obtidos para a reação da xilose (0.019 h^{-1}) e para a xilose (0.015 h^{-1}) é pequeno, podendo sugerir que não existe apenas a decomposição do furfural, mas também a reação do furfural com outros compostos. Comparando o somatório das constantes cinéticas da xilose com o somatório das constantes cinéticas da xilose, verifica-se que a xilose é mais rápida que a xilose, sendo no entanto da mesma ordem de grandeza.

No caso do modelo M-2, o somatório das constantes cinéticas relativas à xilose ($k_{XL}+k_{XI}+k_{DX}$), tal como no modelo M-1, é superior ao somatório das constantes cinéticas da xilose ($k_{DL}+k_{LI}$) e bastante superior à constante de degradação do furfural (k_{DF}). A constante cinética associada à degradação do furfural, no modelo M-2 está englobada no somatório de outras constantes cinéticas.

Tabela A-1 – Estimativa dos valores das constantes cinéticas para os modelos M-1 e M-2.

Modelo M-1			Modelo M-2		
Reagente	Constante cinética	(h ⁻¹)	Reagente	Constante cinética	(h ⁻¹)
Furfural (F)	kDF	0.008	Furfural (F)	kDF	0.008
Xilose (X)	kXL+kXF+kDX+kDFX	0.977	Xilose (X)	kXL+kXI+kDX	0.977
	kDL+kLF+kDFL-kXL	0.595		kDL+kLI-kXL	0.595
	kDF	0.019		kDFI+kDF-kIF	0.019
	kXL	0.033		kXL	0.033
Lixose (L)	kDL+kLF+kDFL	0.628	Lixose (L)	kDL+kLI	0.628
	kDF	0.015		kDFI+kDF-kIF	0.015
				kDFI -kIF	0.007